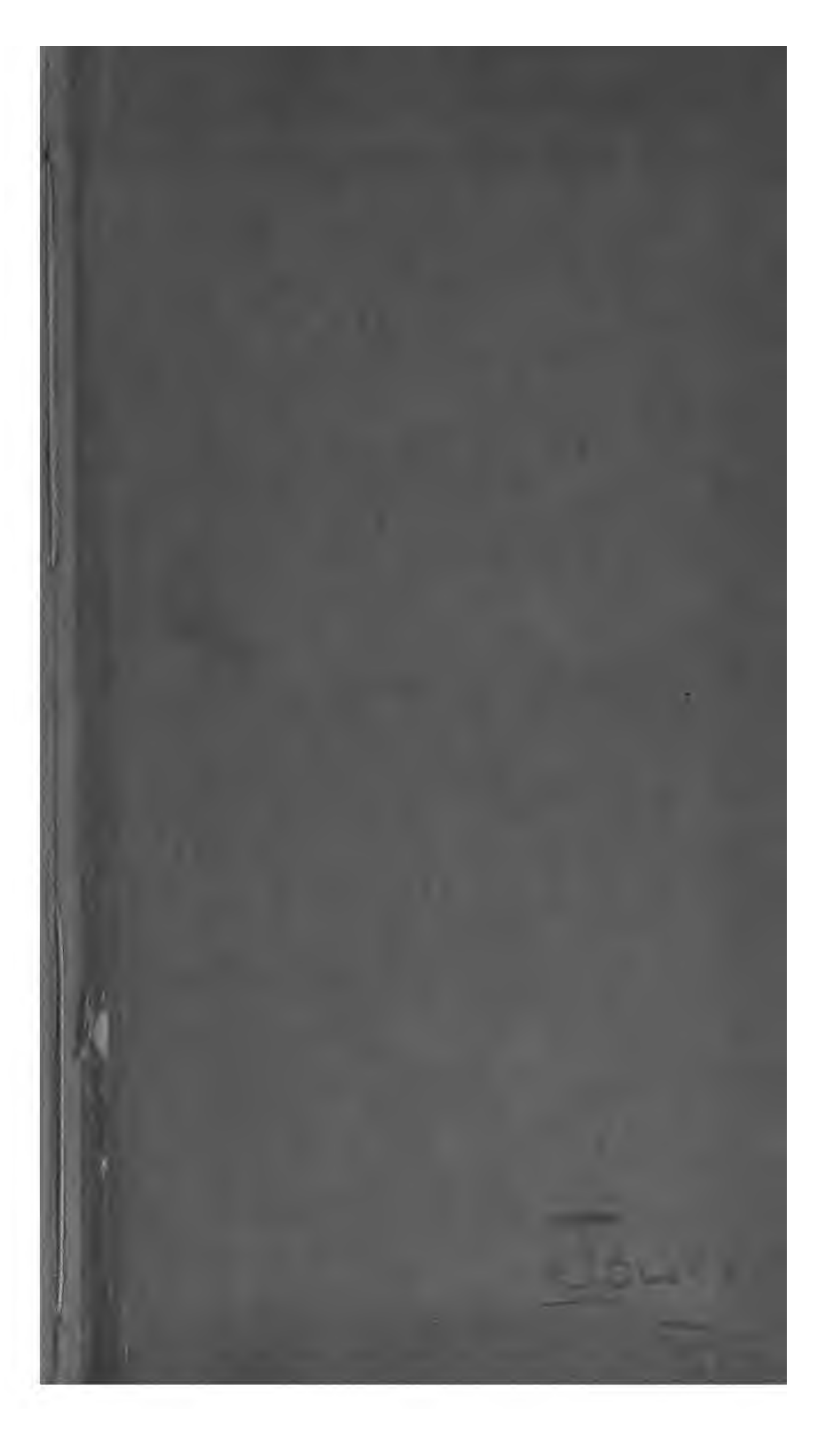

3 3433 06907041 9



JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1859.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG 1859.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

SIEBEN UND SIEBZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1859.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des sieben und siebzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes und viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

I.
Ueber mehrere neue Alkohole.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 6.) p. 262.)

In der folgenden wie in früheren Abhandlungen bezeichne ich als *Alkohole* alle neutralen Körper, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, und die Fähigkeit haben, sich mit irgend einer Säure unter Elimination von Wasser zu neutralen Körpern zu verbinden, aus welchen durch Wiederaufnahme der Elemente des Wassers der ursprüngliche Körper regenerirt werden kann. Bei Bezeichnung dieser Verbindungen wende ich dieselben Regeln an, welchen ich bei Mannit und den andern zuckerartigen Körpern gefolgt bin: ich setze vor den Namen des ursprünglichen Alkohols ein Adjectiv, welches den Namen der Säure und die Anzahl der Aequivalente derselben bezeichnet: tristearinsaurer Mannit (*mannite tristearique*).

In diesem Sinne sind das Cholesterin, der Borneo-Campher, die Trehalose, das Meconin und das Aethal, mit welchen ich mich im Folgenden beschäftigen werde, wahre Alkohole. Das Aethal ist schon längt als solcher betrachtet worden. Die neuen Verbindungen, welche ich im Folgenden beschreiben werde sind nach derselben allgemeinen Methode dargestellt, wie die künstlichen Körper und die Verbindungen der Zuckerarten mit den Säuren: Man er-

hitzt in zugeschmolzenen Röhren die Säure und den Körper, welche man reagiren lassen will auf 200° während 8—10 Stunden. Unter diesen Umständen geht im Allgemeinen die Verbindung leicht vor sich.

I. Cholesterin: $C_{52}H_{44}O_2$.

Die Verbindungen des Cholestrins mit Stearin-, Benzoë-, Buttersäure und Essigsäure entstehen bei 200°. Um sie zu reinigen, entfernt man die überschüssige nicht verbundene Säure, indem man ebenso verfährt, wie bei Darstellung der künstlichen Fette (s. dies. Journ. LX, 193). Man erhält so neutrale Verbindungen, gemengt mit überschüssigem und freiem Cholesterin. Man kocht das Gemenge mit dem 8—10fachen Gewicht von gewöhnlichem Alkohol, welcher in der Wärme das Cholesterin löst und kaum auf die Verbindung einwirkt, decantirt den kochenden Alkohol und wiederholt diese Behandlung der unlöslichen Substanz 5—6 Mal, löst sie darauf in kochendem Aether, woraus sie sich beim Erkalten in der Regel in krystallinischer Form abscheidet. Die Analyse zeigte, dass die Cholesterinverbindungen durch Vereinigung von 1 Aeq. Cholesterin mit 1 Aeq. Säure unter Austreten von 2 Aeq. Wasser entstehen. Sie widerstehen den Alkalien bei 100° viel mehr als die neutralen Fette, zersetzen sich jedoch nach 8—10tägigem Behandeln vollständig in Cholesterin und Säure, welch letztere sich mit dem Alkali verbindet. Ich habe dargestellt:

Stearinsaures Cholesterin: $C_{88}H_{78}O_4 = C_{36}H_{36}O_4 + C_{52}H_{44}O_2 - 2HO$, eine neutrale, farblose Substanz, welche in kleinen glänzenden und viel grösseren Nadeln krystallisirt als das Stearin, wenig löslich in kaltem Aether, fast unlöslich in gewöhnlichem und selbst in kochendem Alkohol.

Buttersaures Cholesterin: $C_{60}H_{50}O_4 = C_8H_8O_4 + C_{52}H_{44}O_2 - 2HO$, neutrale, feste, ziemlich schmelzbare Substanz, etwas löslich in warmem Alkohol.

Essigsaures Cholesterin.

Benzoësaures Cholesterin: $C_{66}H_{48}O_4 = C_{14}H_6O_4 + C_{52}H_{44}O_2 - 2HO$, eine neutrale, in kleinen glänzenden

und glimmerartigen Blättern krystallisirende Substanz, zwischen 125 und 130° schmelzbar, ziemlich löslich in Aether, sehr wenig in kochendem Alkohol.

Diese Thatsachen beweisen, dass das Cholesterin ein dem Aethal analoger Alkohol ist, andere Umstände, welche ich noch untersuchen werde, lassen mich glauben, dass sich gewisse Aether des Cholesterins unter den normalen oder pathalogischen Producten des menschlichen Körpers finden.

Das Cholesterin kann als der Typus einer Reihe einatomiger Alkohole angesehen werden, welche durch die Formel $C_{2n}H_{2n-8}O_2$ ausgedrückt werden. Zu dieser Reihe gehört auch der Zimmtsäure-Alkohol: $C_{18}H_{10}O_2$.

II. Aethal: $C_{32}H_{34}O_2$.

Ich habe den stearinsauren, buttersauren und essigsauren Aether des Aethals dargestellt und sie gereinigt und analysirt wie die entsprechenden Cholesterinverbindungen.

Benzoësaures Aethal: $C_{46}H_{38}O_4 = C_{14}H_6O_4 + C_{32}H_{34}O_2 - 2HO$.

Stearinsaures Aethal: $C_{68}H_{68}O_4 = C_{36}H_{36}O_4 + C_{32}H_{34}O_2 - 2HO$, eine sehr schöne Substanz, welche zwischen 55 und 60° schmilzt und in grossen, glänzenden dem Wallrath ähnlichen Blättern krystallisirt.

III. Trehalose.

Ihre Verbindungen entstehen in kleiner Menge, wenn man die Trehalose mit den Säuren auf 180° erhitzt; sie sind isomer oder vielleicht identisch mit denen der Glykose und reduciren das weinsaure Kupferoxyd-Kali. Die stearinsaure Trehalose ist eine neutrale, dem Stearin ähnliche Substanz; die benzoësaure Trehalose eine neutrale Flüssigkeit; die essigsaure eine neutrale, in Wasser ziemlich lösliche Flüssigkeit, deren bitterer Geschmack mit dem des schwefelsauren Chinins verglichen werden kann; die buttersaure Trehalose: $C_{14}H_{11}O_7 = C_8H_8O_4 + C_6H_5O_5 - 2HO$ ist eine neutrale, bitterschmeckende Flüssigkeit, welche in Aether und in Alkohol löslich ist, sehr wenig löslich in

Wasser; beim Kochen derselben mit Alkohol und Chlorwasserstoffsäure bildet sich Butteräther.

IV. Meconin: $C_{20}H_{10}O_8$.

Das Meconin gab bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° mit Stearinsäure, eine neutrale Verbindung in geringer Menge. Der Ueberschuss des Meconins wurde durch kochendes Wasser, der Säureüberschuss durch gelöschten Kalk entfernt. Die Zusammensetzung der neutralen Verbindung kann durch die Formel ausgedrückt werden: $C_{92}H_{78}O_{12} = 2C_{36}H_{36}O_4 + C_{20}H_{10}O_8 - 4HO$, welche ich wegen Mangel an Substanz nicht durch Verseifung der Substanz controliren konnte.

V. Borneo-Campher oder Camphol: $C_{20}H_{18}O_2$.

Der Borneo-Campher spielt die Rolle eines Alkohols, ich werde ihn daher Camphersäure-Alkohol oder Camphol nennen. Er verbindet sich bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° mit den organischen Säuren mit Leichtigkeit. Man entfernt den Ueberschuss der freien Säure und trocknet darauf die neutrale Verbindung bei 150° während eines halben Tages, wobei sich das freie Camphol verflüchtigt. Dieses Verfahren ist besonders bei den beinahe festen Aethern anzuwenden, die flüchtigen Aether können jedenfalls durch Destillation gereinigt werden. Das benzoësaure und das stearinsaure Camphol sind neutrale, farblose und geruchlose Flüssigkeiten, löslich in Aether und in Alkohol und zersetzbar durch Alkalien unter Regeneration der entsprechenden Säure und des Camphols. Das stearinsaure Camphol entspricht der Formel: $C_{56}H_{52}O_4 = C_{36}H_{36}O_4 + C_{20}H_{18}O_2 - 2HO$.

Diese Aether haben besonders wegen ihrer Beziehungen zu verschiedenen natürlichen Verbindungen Interesse; man kann sich vorstellen, dass sie durch Vereinigung mit dem Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$ entstanden sind, d. h. mit einem in der Natur sehr verbreiteten Kohlenwasserstoff, dessen zahlreiche isomere Verbindungen die ätherischen Pflanzenöle bilden. Es ist möglich, dass einige dieser

Aether einen Grundbestandtheil mancher natürlicher Substanzen, z. B. des Bernsteins, ausmachen.

Das Camphol ist das erste Beispiel einer Reihe einatomiger Alkohole, welche durch die Formel $C_{2n}H_{2n-2}O_2$ charakterisirt sind.

Ich habe auch noch mit andern als den erwähnten Substanzen Versuche gemacht, musste diese aber wegen Mangel an Material und wegen der Schwierigkeit der Reinigung der Producte aufgeben. Die vorliegenden Versuche, welche sich an die von mir über die zuckerartigen Substanzen und an die Versuche Anderer anschliessen, zeigen jedoch, dass die meisten ternären sauerstoffhaltigen organischen Substanzen einer kleinen Anzahl von Fundamentalgruppen angehören: den Säuren, Alkoholen, Aldehyden und gepaarten Körpern, welche durch Vereinigung der ersteren entstehen. Diesen Kategorien muss man die genannten organischen Substanzen anzuschliessen suchen. Die sich täglich verbessernden Methoden der Analyse und Synthese gestatten den Untersuchungen eine bestimmte Basis zu geben und die Resultate zurückzuführen auf eine kleine Zahl.

II.

Einige neue Aether der Stearin- und Margarinsäure.

Von

Hanhart.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII (No. 5.) p. 230.)

Das vergleichende Studium verschiedener Aether hat zu einigen allgemeinen Beziehungen geführt, welche zwischen den physikalischen Eigenschaften dieser Körper und

ihrer chemischen Zusammensetzung stattfinden; ich erinnere nur an die Beziehungen, welche zwischen der Dichte, dem Kochpunkte, der specifischen Wärme, der Strahlenbrechung der zusammengesetzten Aether und denselben Eigenschaften bei den Körpern stattfinden, aus welchen diese Aether entstehen, d. h. bei den Säuren und Alkoholen.

Ich dachte, dass es von Interesse sein müsste, in ähnlicher Weise den Schmelzpunkt bei Verbindungen zu vergleichen, welche durch ihre wesentlichsten physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr ähnlich sind; derartige Verbindungen sind die Aether, welche durch Vereinigung von Fettsäuren und Alkoholen entstehen. Zu diesen Versuchen wendete ich Stearinsäure und Margarinsäure einerseits und Methyl-, Amyl- und Caprylalkohol andererseits an. Einige dieser Aether sind längst bekannt, andere dagegen bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Es war natürlich nöthig, die Fettsäuren in vollkommen reinem Zustand anzuwenden, da die geringste Verunreinigung die Resultate werthlos gemacht haben würde. Die Stearinsäure stellte ich nach Chevreul aus Hammeltalg dar, sie schmolz bei 70°; die Margarinsäure aus Menschenfett, ihr Schmelzpunkt lag bei 60°*).

Die Aether selbst stellte ich im Allgemeinen nach Berthelot's Methode dar, indem ich den Alkohol mit der Säure in zugeschmolzenen Röhren während einiger Tage auf 200° erhitzte. Das Product enthält etwas Aether, man digerirt es einige Zeit im Wasserbade mit gelöschtem Kalk, um die freie Säure von der neutralen Verbindung zu trennen und nimmt dann mit gewöhnlichem Aether wieder auf. Ist der angewendete Alkohol wenig flüchtig, so entfernt man den Ueberschuss desselben durch gewöhnlichen Alkohol, in welchem die Fettsäure-Aether sehr wenig löslich sind. Die Verbindung muss sich in kochendem Alkohol gelöst neutral gegen Lakmustinctur verhalten.

*) Dem Verf. scheinen die Untersuchungen von Heintz, nach welcher Chevreul's Margarinsäure eine mit Stearinsäure gemengte Palmitinsäure ist, unbekannt geblieben zu sein. D. Red.

Man kann die Fettsäureäther ebenso nach der gewöhnlichen Methode darstellen, indem man während 3 Stunden trocknes Chlorwasserstoffgas über ein Gemenge aus dem resp. Alkohol und der Fettsäure streichen lässt, man erhält aber die Fettsäureäther nicht so rein wie im ersten Falle.

Ich habe die Aether der Methylmargarin-, Aethylmargarin-, Caprylmargarin-, Methylstearin-, Aethylstearin-, Amylstearin- und Caprylstearinsäure untersucht. Unter diesen sind der Amylmargarinsäure-, Caprylmargarinsäure- und der Caprylstearinsäureäther neu.

Diese drei Aether sind neutral, flüssig bei gewöhnlicher Temperatur, farb- und geruchlos, sie sind geschmacklos und machen auf Papier Fettflecke. Die Formel der drei Verbindungen ist nicht zweifelhaft, dennoch habe ich den Amylmargarinsäureäther analysirt:

$$C_{44}H_{44}O_4 = C_{34}H_{34}O_4 + C_{10}H_{12}O_2 - 2HO.$$

In 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	77,65	77,43
Wasserstoff	12,95	13,13
Sauerstoff	9,40	9,44
	100,00	100,00

Die Schmelzpunkte dieser verschiedenen Aether sind folgende:

				Differenz.
Methyl-Margarinsäureäther	+27,5	Methyl-Stearinsäureäther	+38	+10,5
Aethyl-Margarinsäureäther	22	Aethyl-Stearinsäureäther	31	11
Amyl-Margarinsäureäther	14 (wird b. 11° fest)	Amyl-Stearinsäureäther	2,5	11
Capryl-Margarinsäureäther	8,5	Capryl-Stearinsäureäther	—4,5	—13
Margarinsäure	60	Stearinsäure	70	+10

Diese Schmelzpunkte können unter zwei verschiedenen Gesichtspunkten verglichen werden.

1) Wenn man jeden Margarinsäureäther mit dem correspondirenden Stearinsäureäther vergleicht, so bemerkt man, dass letzterer im Allgemeinen bei höherer Temperatur schmilzt als jener; die Differenz ist 10—11°,

d. h. dieselbe wie die zwischen den Schmelzpunkten der freien Fettsäuren. Die Capryläther machen jedoch eine Ausnahme, vielleicht in Folge von beigemengten Unreinigkeiten. In den andern Fällen findet man dieselbe annähernde Proportionalität, welche im Allgemeinen zwischen der Veränderung der physikalischen Eigenschaften und der des chemischen Aequivalents analoger Verbindungen beobachtet wird.

2) Die Vergleichung der Schmelzpunkte solcher Aether, welche aus derselben Säure und verschiedenen Alkoholen entstanden sind, zeigt eine merkwürdige Eigenthümlichkeit. In dem Maasse als sich das Aequivalent des Alkohols erhöht, sinkt der Schmelzpunkt dieser Fettsäureäther, aber es scheint diese Erniedrigung in keiner regelmässigen Progression zu erfolgen. Auch scheint sie sich nicht bis zum Ende der Alkoholreihe zu erstrecken, denn die Margarinsäureäther des Aethal-, Cerotin- und Mellissinalkohol scheinen höhere Schmelzpunkte als alle vorhergehenden zu haben, wie sich am Wallrath, dem Chinawachs und dem Bienenwachs zeigt. Wenn man desshalb den Gang der Schmelzpunkte durch eine Curve darstellen wollte, indem man das Aequivalent als Abscisse und die Temperatur als Ordinate nimmt, so würde diese Curve sich unter fortwährendem Fall der Axe der Abscissen nähern, dann ihre Richtung ändern und aufsteigend sich wieder von der Axe entfernen.

Es ist schwer, die Ursachen dieser Erscheinung einzusehen, aber es scheinen die bis jetzt unbekannten Schmelzpunkte der verschiedenen Alkohole zusammenzuhängen mit ihrem physikalischen Zustande, der sich mehr und mehr von dem des Wassers entfernt und sich dem der fetten Körper nähert.

Man kann in der That die Annäherung, welche zwischen den Schmelzpunkten der Fettsäureäther verschiedener Alkohole und den Schmelzpunkten der mit diesen Alkoholen correspondirenden Säuren stattfindet, nicht ableugnen. Die Ameisensäure und die Essigsäure, flüssig wie Wasser und mit diesem mischbar, schmelzen bei gewöhnlicher Temperatur, während die Buttersäure und die

Valeriansäure, schon ölig und wenig in Wasser löslich, nur bei einer sehr tief unter Null liegenden Temperatur fest werden. Dagegen erhöhen sich die Schmelzpunkte der eigentlichen Fettsäuren bis 60—70° und darüber.

Es ist mithin der Gang der Schmelzpunkte der Säuren analog mit dem der Schmelzpunkte solcher Aether, welche ein und dieselbe Fettsäure mit den verschiedenen dieser Säure correspondirenden Alkoholen bildet.

III.

Ueber die Aether des Glykols.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 8.) p. 346.)

Das Glykol, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, wird durch Natrium energisch angegriffen, unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Natrium-Glykol, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\NaH\end{matrix}\right\}O_4$, einer festen, krystallinischen und vollkommen weissen Substanz. Dieselbe giebt beim Schmelzen mit überschüssigem Natrium nochmals Wasserstoff ab und es bildet sich die Verbindung, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\Na_2\end{matrix}\right\}O_4$. Die Bildung der letzteren Verbindung ist nur schwierig zu vollenden, weil das Product fest wird und das Natrium unter diesen Umständen nur langsam und unvollkommen einwirken kann.

Jodäthyl wirkt bei der Temperatur des Wasserbades auf die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\N_4H\end{matrix}\right\}O_4$ ein, es entsteht unter doppelter Zersetzung Jodnatrium und Aethylglykol $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_4$. Dieses ist eine ätherartige, sehr angenehm riechende

Flüssigkeit, die mit Kalium unter Wasserstoffentwickelung eine feste Verbindung, $\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_5 \\ K \end{matrix}\right\} O_4$, bildet, d. i. ein Glykol, in welchem 2 Aeq. basischer Wasserstoff ersetzt sind, das eine Aequivalent durch Aethyl, das andere durch Kalium. Bei Behandlung der letztern Verbindung mit Jodäthyl entsteht Jodkalium und Diäthylglykol, $\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ 2(C_4H_5) \end{matrix}\right\} O_4$, eine leicht bewegliche, sehr durchdringend und angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, welche bei 123,5° siedet (0,7588 M. Barometerstand), leichter als Wasser und unlöslich in diesem ist und bei 0° eine Dichte von 0,7993 hat.

Die Dampfdichte des Diäthylglykols wurde = 4,1 gefunden, während die berechnete 4,085 ist, entsprechend 4 Vol. Dampf.

Versuch:

Gewichtsüberschuss des Ballons	0,538 Grm.
Temperatur des Bades	212,0°.
„ der Wage	16,5°.
Barometer	0,761 M.
Inhalt des Ballons	312 C.C.
Zurückgebliebene Luft	4 C.C.

Das Diäthylglykol gab bei der Analyse:

	Gefunden. I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	61,1	61,0	C_{12}	61,0
Wasserstoff	11,9	12,0	H_{14}	11,9
Sauerstoff	—	—	O_4	28,1
				100,00

Man sieht, dass diese Substanz dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Dampfdichte wie das Acetal besitzt, dennoch sind beide Körper nicht identisch, sie sind nur isomer. Der Siedepunkt des Acetals (104°) liegt 20° unter dem des Diäthylglykols.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass es leicht sein würde, eine grössere Anzahl derartiger Verbindungen darzustellen, indem man das Natriumglykol oder Natrium-Propylglykol mit Jodmethyl oder Jodamyl etc. behandelt, auf die entstehenden Producte Kalium einwirken lässt und

die hierbei entstehenden Körper dann aufs Neue mit einem Jodwasserstoffäther behandelt.

In dem Diäthylglykol sind 2 Aeq. basischer Wasserstoff des Glykols durch 2 Aeq. der einatomigen Gruppe Aethyl ersetzt. Man kann fragen, ob es nicht möglich ist, dieselben durch die zweiatomige Gruppe Aethylen zu ersetzen, wodurch die Verbindung entstünde $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}O_4$, welche sich zum Glykol, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, wie der Aether, $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$, zum Alkohol, $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$ verhielte.

Es ist möglich, dass dieser Körper existirt, ich habe ihn jedoch noch nicht isolirt, doch muss ich hinzufügen, dass bei Behandlung des Glykols mit einem ätherificirenden Agens, dem Chlorzink, nicht der Doppeläther, $C_8H_8O_4$, entstand, sondern die einfache Verbindung, $C_4H_4O_2$, d. i. Aldehyd.

Wenn man auf frisch geschmolzenes und gepulvertes Chlorzink Glykol giesst, so erhitzt sich das Gemenge und ein Theil des Chlorürs löst sich augenblicklich. Man wendet 3 Th. Chlorzink auf 1 Th. Glykol an, und erwärmt das Gemenge in einem mit Entwicklungsrohr versehenen Ballon im Oelbade. Gegen 250° zeigt sich eine ziemlich lebhafte Reaction, es entwickeln sich reichlich Dämpfe, die man in einer gut gekühlten Vorlage auffängt. Wenn die Entwickelung beendigt ist, findet man in der Vorlage zwei Flüssigkeiten: eine leichtere, ölige bestehend aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen und eine wässrige, welche Aldehyd und ein anderes flüchtiges Product in Lösung enthält. Man trennt diese Körper durch fractionirte Destillation. Auf solche Weise erhielt ich eine bei 21° kochende Flüssigkeit, welche mit ihrem doppelten Volum Aether gemischt und mit Ammoniak gesättigt, Krystalle von Aldehydammoniak gab, welche salpetersaures Silberoxyd reducirten.

Das zweite Product, welches das Aldehyd begleitet, ist eine flüchtige Flüssigkeit, löslich in Wasser, unlöslich in concentrirter Chlorcalciumlösung, sehr stark riechend

und sehr scharf schmeckend. Sie siedet gegen 70° und scheint nach einer damit gemachten Analyse dieselbe Zusammensetzung wie das Aldehyd zu haben. Ob sie mit diesem isomer, oder ob sie ein dem Acrylalkohol, $C_6H_6O_2$, homologer Alkohol ist, müssen spätere Untersuchungen entscheiden.

Das Propylglykol gab auf gleiche Weise mit Chlorzink behandelt gegen 50° siedendes Propionaldehyd.

Man weiss, dass bei derartigen Reactionen das Chlorzink sich wie ein wasserentziehendes Mittel verhält, welches die Bildung von Wasser veranlasst. Der Versuch hat somit gezeigt, dass die Glykole bei Wasserentziehung Aldehyde geben. Wenn man die eigentlichen Aether als *Alkohole minus Wasser* ansieht, so sind die *Aldehyde* die *Aether* der *Glykole*, wie folgende Formeln zeigen:

$$\underbrace{C_4H_6O_4}_{\text{Glykol.}} = \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd.}} + H_2O_2.$$

$$\underbrace{C_6H_8O_4}_{\text{Propylglykol.}} = \underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Propionaldehyd.}} + H_2O_2.$$

Die Glykole oder zweiatomigen Alkohole verhalten sich also, indem sie Wasser verlieren wie die zweibasischen Säuren. Die Bernsteinsäure, $C_8H_6O_8$, giebt durch Austreten von Wasser, $C_8H_4O_6$, die wasserfreie Bernsteinsäure und ebenso verhalten sich die Milchsäure, Weinsäure etc. Keiner dieser Körper verdoppelt sein Molekül im Augenblick des Wasserverlustes. Man weiss im Gegentheil, aus den schönen Versuchen Gerhardt's, dass die einbasischen Säuren, indem sie Wasser verlieren, ihr Molekül verdoppeln, wie diess die einatomigen Alkohole thun. Es existirt daher in dieser Hinsicht zwischen den einbasischen und den zweibasischen Säuren eine Verschiedenheit derselben Ordnung wie zwischen den einatomigen Alkoholen, und den Glykolen. Der Alkohol verdoppelt, indem er Wasser verliert, sein Molekühl, und wird zu Aether, das Glykol wird bei Wasserverlust einfach zu Aldehyd.

IV.
Ueber die Umbildung des Aldehyds in Acetal.

Von

A. Würtz und **Frapoli**.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 10.) p. 418.)

In einer frühern Abhandlung (dies. Journ. LXXIII, 32) hat der eine von uns die Entdeckung eines Chlorürs bekannt gemacht, welches durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aldehyd entsteht. Ausser der Darstellungsweise wurde der Siedepunkt (58°) und seine Zusammensetzung $= C_4H_4Cl_2$ angegeben. Man sieht, dass dieser Körper isomer mit der holländischen Flüssigkeit ist, wir nennen ihn *Chloräthyliden;* er bildet sich nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd.}} + PCl_5 = \underbrace{C_4H_4Cl_2}_{\text{Aethylidenchlorür.}} + PO_2Cl_3.$$

Seitdem ist diese Verbindung auch von Geuther (dies. Journ. LXXIV, 186) dargestellt und beschrieben worden. Es schien uns, dass diese Verbindung zur Umwandlung des Aldehyds in Acetal dienen könne und wir hatten an diesem Versuche Interesse, weil der eine von uns neuerlich (dies. Journ. LXXVII, 9) gezeigt hat, dass das Glykol bei Behandlung mit Natrium und Jodäthyl nicht Acetal, sondern einen damit isomeren Körper, das Diäthylglykol, giebt. Es schien uns interessant diese Synthese isomerer Körper fortzusetzen.

Man konnte hoffen, dass bei Behandlung von Aethylidenchlorür mit Aethernatron sich Acetal nach folgender Gleichung bilde:

$$C_4H_4Cl_2 + 2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\Na\end{matrix}\right\}O_2 = 2NaCl + \underbrace{\left\{\begin{matrix}C_4H_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Acetal.}}$$

Unserer Erwartung wurde aber durch den Versuch nicht entsprochen, wenigstens war das entstandene Hauptproduct nicht Acetal, sondern ein chlorhaltiges Gas, C_4H_3Cl,

identisch nach Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem Aldehydenchlorür oder dem aus der holländischen Flüssigkeit entstehenden chlorirten Chloräthylen. Wir haben diese Identität auf zwei Arten nachgewiesen: 1) Durch Bestimmung der Löslichkeit der zwei Gase in Wasser und in Alkohol und 2) durch Behandlung des vom Aldehyd derivirenden Gases mit Chlor. Nach unseren Versuchen löst

1 Vol. Wasser bei 25° 0,81 Vol. chlorirtes Aethylen, C_4H_3Cl, aus der holländischen Flüssigkeit entstanden.

1 Vol. Wasser bei 25° 0,81 Vol. Aldehydenchlorür, C_4H_3Cl, aus Aldehyd.

1 Vol. absoluter Alkohol bei 22,9° 54,5 Vol. chlorirtes Aethylen.

1 Vol. absoluter Alkohol bei 22,5° 55,1 Vol. Aldehydenchlorür.

Das vom Aldehyd derivirende Aldehydenchlorür absorbirt Chlor und bildet damit eine Verbindung, $C_4H_3Cl_3$, die identisch ist mit der von Regnault erhaltenen bei Behandlung des aus der holländischen Flüssigkeit dargestellten Gases mit Chlor.

Die auf solche Art nachgewiesene Identität beider Gase scheint uns merkwürdig; sie zeigt die innigen Beziehungen und den Vereinigungspunkt zweier Reihen von isomeren Verbindungen, wovon die einen vom Glykol, die anderen vom Aldehyd deriviren.

Der Eine von uns hat neuerdings gezeigt, dass das Glykol bei Wasserabgabe Aldehyd giebt, aber in Folge einer Eigenthümlichkeit der Isomerie können aus dem Aldehyd nicht mehr Glykolverbindungen regenerirt werden. So ist das Chloräthyliden verschieden von der damit isomeren holländischen Flüssigkeit, die von Geuther durch Verbindung des Aldehyds mit wasserfreier Essigsäure erhaltene Verbindung verschieden vom zweifach-essigsauren Glykol, das Acetal verschieden vom Diäthylglykol. Aber diese zwei Reihen, obwohl verschieden, zeigen doch einen innigen Zusammenhang. Wir werden zeigen, dass es möglich ist, von der einen in die andere überzugehen, wobei das Chloraldehyden die Brücke bildet.

Wegen der Verschiedenheit in den Affinitäten des Chlors, des Broms und des Jods erhält man oft mit den Bromüren und Jodüren Reactionen, welche mit Chlorüren nicht gelingen. Die organische Chemie giebt hierfür viele Beispiele, zu denen wir folgendes neue zufügen. Das Bromäthyliden giebt bei Behandlung mit Aethernatron Acetal; die Reaction geht nach der oben erwähnten Gleichung und zwar mit besonderer Heftigkeit vor sich. Die Schwierigkeit ist bei diesem Versuche die Darstellung des Bromäthyliden. Dieser Körper entsteht beim Einleiten von Aldehyddämpfen in kalt gehaltenes Phosphorsuperbromid; es bildet sich Phosphoroxybromid und Bromäthyliden; beide können nicht durch fractionirte Destillation getrennt werden, weil sich das organische Bromür zersetzt. Man entfernt das Phosphoroxybromid, indem man die Mischung mit Eisstücken schüttelt, die man in dem Maasse erneuert als sie schmelzen, es bleibt eine gelbe dichte Flüssigkeit, die unlöslich in Wasser ist und sich mit diesem bei wenig erhöhter Temperatur rasch zersetzt, während sie fortwährend Dämpfe von Bromwasserstoffsäure entwickelt. Aus diesem Grunde ist es schwierig, die Flüssigkeit in reinem Zustande darzustellen und sie ohne Zersetzung aufzubewahren. Diese Flüssigkeit ist Bromäthyliden. Folgendes ist die Analyse des Acetals, welches bei Einwirkung desselben auf Aethernatron entsteht.

	Gefunden.		Berechnet.	
Kohlenstoff	61,2	—	C_{12}	61,02
Wasserstoff	—	12,08	H_{14}	11,86
			O_4	27,12
				100,00

Die Umwandlung des Aldehyds in Acetal mit Hülfe von Bromäthyliden ist eine sehr mühevolle Operation, sie gelingt aber leicht nach folgendem Verfahren, bei welchem sie in zwei vollkommen bestimmten Phasen vor sich geht und desshalb Schritt für Schritt verfolgt werden kann.

Man setzt zu Aldehyd das doppelte Volumen absoluten Alkohols, stellt die Flüssigkeit in eine Kältemischung und leitet einen Strom von Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung ein. Nach Beendigung der Operation findet man zwei Schichten im Gefässe, wovon man die obere ätheri-

sche sammelt und die untere wässerige und mit Salzsäure gesättigte entfernt. Die ätherische Flüssigkeit enthält Chlor und ist eine zwischen dem Acetal und dem Chloräthyliden stehende Verbindung, deren Zusammensetzung durch die Formel ausgedrückt wird:

$$C_8H_9ClO_2 = \left\{\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2 \atop Cl$$

in welcher das Chlor die Gruppe C_4H_5, O_2 im Acetal $\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ O_2 \end{matrix}$ ersetzt.

Die Entstehung derselben lässt sich durch die Gleichung darstellen:

$$C_4H_4O_2 + C_4H_6O_2 + HCl = C_8H_9ClO_2 = H_2O_2.$$

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.		Berechnet.	
Siedepunkt:	95—97°	98°.		
Kohlenstoff	45,14	—	C_8	44,24
Wasserstoff	9,51	—	H_9	8,29
Chlor	—	30,34	Cl	32,72
Sauerstoff	—	—	O_2	14,75
				100,00

Der Körper zersetzt sich theilweise bei der Destillation, wesshalb man keine bessere Analyse erwarten konnte.

Bei Einwirkung von $C_8H_9ClO_2$ auf Aethernatron, entsteht Chlornatrium und Acetal:

$$C_8H_9ClO_2 + \left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ Na \end{matrix}\right\} O_2 = ClNa + \underbrace{C_{12}H_{14}O_4}_{\text{Acetal.}}$$

Der so erhaltene Alkohol hat alle von Stas für denselben festgestellten Eigenschaften. Er siedet bei 100° und gab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden.		Berechnet.	
Kohlenstoff	61,36	60,80	C_{12}	61,08
Wasserstoff	12,40	12,36	H_{14}	11,86
			O_4	27,06
				100,00

Das Acetal und das Diäthylglykol sind isomer. Die Verschiedenheit ihrer Constitution beruht wahrscheinlich auf einigen Unterschieden in der Structur der Radicale, C_4H_4, wovon das eine, das Aethylen, in die Zusammen-

setzung des Diäthylglykols eingeht, das andere, das Aethyliden, die Basis des Aldehyds und des Acetals ist. Uebrigens kann nur der Versuch in dieser Hinsicht beweisend sein und alle Hypothesen, mit welchen man diese auffallenden Beziehungen der Isomerie zu erklären versuchte, würden verfrüht sein.

V.

Ueber die Camphenreihe.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 6.) p. 266.)

Die Beziehungen, welche stattfinden zwischen der Formel des Borneocamphers oder Camphols, $C_{20}H_{18}O_2$, der des gewöhnlichen Camphers, $C_{20}H_{16}O_2$ und der Formel der isomeren Kohlenwasserstoffe, $C_{20}H_{16}$, sowie die von Pelouze entdeckte künstliche Bildung des gewöhnlichen Camphers aus Borneocampher veranlassten mich zu untersuchen, auf umgekehrtem Wege die eine dieser Substanzen aus der anderen darzustellen. Es leitete mich bei diesen Versuchen nicht der Gedanke an die Aehnlichkeiten der Formeln, sondern die Uebereinstimmung der Molecularzustände, welche sich bei vergleichender Betrachtung dieser Verbindungen zeigen.

So kann man z. B. Camphol und gewöhnlichen Campher hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften mit einander vergleichen, nicht so aber die Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{16}$, keiner dieser Körper ist fest oder zeigt die physikalischen, charakteristischen Eigenschaften der campherartigen Stoffe.

Mehrere dieser Kohlenwasserstoffe aber, wo nicht alle, und besonders das Terpentinöl, können eine krystallisirte Verbindung mit Salzsäure bilden, $C_{20}H_{16}, HCl$, wel-

che die allgemeinen Eigenschaften der Campherarten besitzt und desshalb öfters als künstlicher Campher bezeichnet wird. Diese Chlorwasserstoffverbindung habe ich als Ausgangspunkt gewählt. Meine Versuche sind zwar noch nicht vollendet, haben aber doch folgende, wie ich glaube nicht uninteressanten Thatsachen ergeben.

Ich habe die feste Verbindung, $C_{20}H_{16}$,HCl, unter speciellen Bedingungen zersetzt, bei welchen namentlich jeder Molecularveränderung vorgebeugt wurde und erhielt einen Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{16}$, welcher Rotationsvermögen besitzt, bei 160° flüchtig ist, krystallisirt und bei 46° schmilzt, ganz ähnlich den sogenannten Camphern; er ist das wahre *Camphen*. Salzsäure bildet damit eine feste Verbindung.

Dieses Camphen verwandelt sich durch Oxydation mit Platinschwarz in eine flüchtige und krystallinische Masse, vom Geruch und dem Aussehen des gewöhnlichen Camphers die wahrscheinlich identisch mit demselben ist.

Ich habe die Untersuchung derselben noch nicht beendigt.

Der gewöhliche Campher, $C_{20}H_{16}O_2$, gab Camphol, $C_{20}H_{18}O_2$, als er mit einer weingeistigen Natronlösung, ganz nach Cannizzaro's Methode zur Umwandlung der Aldehyde in Alkohole, auf 180—200° erhitzt wurde.

Das Camphol habe ich auf folgende Weise getrennt. Nach dem Oeffnen der Röhren, in welchen man die Reaction vornimmt, wurde die campherartige Substanz durch Wasser*) gefällt, gepresst und durch Sublimation gereinigt und dann mit Stearinsäure auf 200° erhitzt. Unter diesen Umständen bildet der gewöhnliche Campher keine neutrale Verbindung in wahrnehmbarer Menge, während das Camphol eine grosse Menge Stearinsäureverbindung giebt, die leicht zu trennen und zu reinigen ist. Der so bereitete Körper hat die normale Zusammensetzung, $C_{56}H_{52}O_4$, und giebt mit Natronkalk bei 120° zersetzt Camphol, $C_{20}H_{18}O_2$, das die Zusammensetzung und die wesentlichsten Eigen-

*) Das Wasser löst das Natronsalz einer besonderen Harzsäure, der Camphinsäure, $C_{20}H_{16}O_4$?

schaften des gewöhnlichen Camphols zeigt. Das regenerirte Camphol enthielt:

	Berechnet nach der Formel $C_{20}H_{18}O_2$.
C = 77,6	C = 77,9
H = 11,8	H = 11,7

Diese Resultate, welche durch Untersuchung des Rotationsvermögens und des aus Camphen entstehenden Oxydationsproductes zu vervollständigen sind, zeigen zwischen den verschiedenen Camphern und den natürlichen Kohlenwasserstoffen Beziehungen, welche sich hauptsächlich auf das vergleichende Studium der correspondirenden Molecularzustände gründen.

VI.
Ueber die Wirkung des Jodäthyls auf Benzoylanilid.

Von

A. Borodin.

(Bullet. de St. Pétersbourg.)

Ein Gemisch von 1 Aeq. Benzoylanilid mit etwas über 1 Aeq. Jodäthyl, in einem verschlossenen Gefässe, im Wasserbade einige Stunden lang erhitzt, färbt sich dunkelroth und wird dickflüssig. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Reaction nur sehr langsam vor sich. Die hierbei sich bildende Masse spült man rasch mit einer kleinen Menge schwachen Weingeistes ab, löst sie in heissem Alkohol (von 75 bis 85 p.C.) auf und behandelt die Lösung mit Thierkohle. Die von der Thierkohle abfiltrirte Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen im Wasserbade einen harzigen, brüchigen Rückstand. 6 Grm. Benzoylanilid liefern davon beinahe 11 Grm. Es folgt daraus, dass 1 Aeq. Jodäthyl auf 1 Aeq. Benzoylanilid reagirt.

Der neue Körper ist in Wasser vollkommen unlöslich und in gewöhnlichem Aether kaum löslich. Schwacher Alkohol löst ihn nur schwierig, dagegen löst sich der harzige Körper sehr leicht in starkem Alkohol auf. In einem Probirröhrchen erhitzt wird die Substanz weich, schmilzt und siedet unter Zersetzung und Entweichung violetter Joddämpfe. Die Lösung des Körpers in Alkohol wird durch Silberoxyd, Bleioxydhydrat und Aetzkali zersetzt. Es bildet sich dabei das entsprechende Jodür und eine neue harzartige und jodfreie Substanz. Schwefelsäure löst die ursprüngliche Verbindung, beim Erhitzen, unter Zersetzung, auf; die Lösung wird schwarz und entwickelt schweflige Säure und Joddämpfe. In gelöstem oder feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt färbt sich der Körper grün.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers gab 37,02 p.C. Jod; die Formel $C_{30}H_{16}NJ$ erfordert 37,50.

Diese jodhaltige Substanz, in einer alkoholischen Lösung mit Aetzkali behandelt, liefert Jodkalium und einen harzartigen Körper, welcher zu Boden sinkt, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist. Man fällt den noch in der Lösung zurückgebliebenen Theil mit Wasser aus und entfernt das Jodkalium und das Aetzkali vollkommen durch Waschen mit Wasser. Ferner löst man diese Substanz in Alkohol und reinigt sie durch fractionirtes Niederschlagen mit Wasser. Es ist übrigens sehr schwierig den Körper vollkommen rein zu erhalten.

Die so erhaltene Substanz ist harzartig, weich und klebrig, löst sich leicht in Aether und schwerer in Alkohol auf, in Wasser ist sie vollkommen unlöslich. Die alkoholische Lösung reagirt schwach alkalisch. Schwefelsäure löst die Verbindung in der Wärme auf; beim weiteren Erhitzen wird die Lösung schwarz und zersetzt sich unter Entwicklung von schwefliger Säure. Salpetersaures Silberoxyd bildet in der alkoholischen Lösung dieses Körpers einen flockigen Niederschlag, der sich schnell zersetzt und schwarz wird. In einem Probirröhrchen erhitzt, schmilzt die Substanz und siedet unter Zersetzung; es destillirt dabei eine ölige Flüssigkeit die stark alka-

lisch reagirt. Dieser Körper wird an der Luft auch grün, jedoch bedeutend weniger als die ursprüngliche Jodverbindung. Die Analyse gab 82,09 bis 82,99 p.C. Kohlenstoff und 7,91 bis 7,28 p.C. Wasserstoff. Die Formel $C_{60}H_{32}N_2O_2$ fordert 82,56 p.C. Kohlenstoff und 7,33 p.C. Wasserstoff. Behandelt man diesen Körper mit Jodäthyl, so erhält man keine reine Reaction mehr.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Benzoylanilid ein tertiäres Amid ist und als ein Molekül Ammoniak, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch die zweiatomige Gruppe $C_{14}H_6$ und das dritte durch die Phenylgruppe ersetzt sind, betrachtet werden muss.

$$N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} \qquad N\begin{cases}C_{14}H_6\\C_{12}H_5\end{cases}$$

Ammoniak. Benzoylanilid.

Das Product der Einwirkung des Jodäthyls auf Benzoylanilid stellt ein Ammoniumjodür vor, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch die zweiatomige Gruppe $C_{14}H_6$ und die übrigen zwei durch Phenyl und Aethyl ersetzt sind.

$$N\begin{cases}H^{\bullet}\\H\\H\\H.J.\end{cases} \qquad N\begin{cases}C_{14}H_6\\C_{12}H_5\\C_4\ H_5.J.\end{cases}$$

Die Verbindung $C_{60}H_{32}N_2O_2$ entspricht dem Ammoniumoxyd:

$$\begin{cases}NH_4.O\\NH_4.O\end{cases} \qquad \begin{cases}N(C_{14}H_6, C_{12}H_5, C_4H_5).O\\N(C_{14}H_6, C_{12}H_5, C_4H_5).O\end{cases}$$

Die *salpetersaure* Verbindung erhält man durch doppelte Zersetzung, wenn man zu einer Lösung der obenerwähnten Jodverbindung salpetersaures Silberoxyd (in Alkohol gelöst) hinzufügt. Zur Entfernung des überschüssigen Silbersalzes fügt man später dem Gemische pulverförmiges Chlornatrium bei. Die von dem Chlor- und Jodsilber abfiltrirte und im Wasserbade abgedampfte Lösung hinterlässt einen harzigen Rückstand, den man mit Wasser wäscht, um ihn vom Natronsalze zu befreien.

Die *salpetersaure* Verbindung ist harzartig, weich, löst

sich in Alkohol auf und ist in Wasser und Aether unlöslich.

Die *essigsaure* Verbindung erhält man aus der vorhergehenden durch doppelte Zersetzung mit essigsaurem Kali, wobei Salpeter ausgeschieden wird. In den physikalischen Eigenschaften ist sie der salpetersauren Verbindung ähnlich.

Die beiden Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen und färben sich an der Luft nur äusserst wenig; sie wurden nicht analysirt.

Diese Verbindungen haben viel Anologie mit denen, die sich unter gleichen Umständen aus Hydrobenzamid bilden, nur sind die letzteren zweiatomisch, weil das Hydrobenzamid von zwei Molekülen Ammoniak abzuleiten ist.

VII.

Ueber Gallenfarbstoffe und ihre Auffindung.

Von

Prof. E. Brücke.

(Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. XXXV. Bd.)

Im December vorigen Jahres machte Dr. Valentiner in Günzburg's Zeitschrift bekannt, dass sich aus Gallensteinen, aus der Galle, ferner aus den Lebern der Icterischen, oft auch aus anderen Geweben derselben mittelst Chloroform eine krystallinische Substanz erhalten lasse, welche verschieden von den bisher bekannten Gallenfarbstoffen sei und in allen ihren Eigenschaften mit dem Hämatoidin übereinstimme. Die chloroformige Lösung gab mit Salpetersäure in besonders schöner Weise die bekannte Farbenfolge der Gmelin'schen Gallenprobe; dagegen „enthielt nach Entfernung der in Chloroform löslichen Farbstoffe die immer noch stark dunkelgrün pigmentirte Galle kein Substrat der Gallenpigmentreaction mehr“.

Dr. Valentiner schlägt desshalb vor, da, wo es sich darum handelt, kleine Mengen von Gallenfarbstoff in einer Flüssigkeit nachzuweisen, diese mit Chloroform anhaltend zu schütteln und letzteres nach wieder erfolgter Trennung direct mit Salpetersäure zu prüfen.

Da ich in meinen Vorlesungen gerade von der Galle handelte, so machte ich mich sogleich, als jene interessanten Beobachtungen zu meiner Kenntniss gelangten, daran, die Krystalle darzustellen, theils um sie in der Vorlesung zeigen zu können, theils um zu meiner eigenen Belehrung Dr. Valentiner's Versuche mit denselben zu wiederholen. Ich schüttelte den Inhalt von einer Anzahl menschlicher Gallenblasen mit Chloroform, goss nach erfolgter Trennung die Galle von dem specifisch schwereren, nun gelb gefärbten Menstruum so vollständig als möglich ab, und filtrirte letzteres dann durch ein doppeltes Papierfiltrum, welches den Rest der Galle zurückhielt. Das Filtrat wurde in eine Retorte gegossen und das Chloroform langsam, ohne es sieden zu lassen, im Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand wurde nach dem Erkalten mit Weingeist von 94 Volumprocent Alkohol übergossen; die Krystalle hafteten theils an der Innenseite der Retorte, theils senkten sie sich nach dem Umschütteln mit Weingeist wie rothes Ziegelmehl herab. Der Weingeist wurde abgegossen, die Krystalle so vollständig wie möglich herausbefördert und durch Decantiren mit Alkohol und Aether gereinigt.

Die mikroskopische Untersuchung zeigte darauf, dass ihnen keine fremdartige Substanz mehr beigemengt sei.

Abgesehen von einigen von Dr. Valentiner angegebenen Versuchen, welche ich mit den Krystallen anstellte, richtete ich meine Aufmerksamkeit zunächst darauf, ob in der That die durch Chloroform erschöpfte Galle die Farbenveränderungen mit Salpetersäure nicht mehr zeige. Ich dampfte einen Theil der von Chloroform abgegossenen Galle im Wasserbade zur Trockne ab, pulverte sie, extrahirte sie mit Chloroform, filtrirte dasselbe ab, leerte

den Filterrückstand wieder in eine Flasche, übergoss ihn mit neuem Chloroform und fügte dann wieder so viel Wasser hinzu, dass sich die trockene Galle darin löste. Nun extrahirte ich durch Schütteln weiter, indem ich das Chloroform von Zeit zu Zeit erneuerte; es nahm immer weniger Farbstoff auf, die Farbenveränderungen, welche es mit Salpetersäure zeigte, wurden immer schwächer und zuletzt unmerklich. Von der nun abgegossenen Galle wurde eine kleine Quantität mit vielem Wasser verdünnt, der Gmelin'schen Probe unterworfen und *zeigte den Farbenwechsel sehr schön.* Ich habe den Versuch mehrmals wiederholt und ihn theils in der ursprünglichen von Gmelin angegebenen Form angestellt, theils mit der Modification, welche ich vor zehn Jahren an dieser Probe angebracht habe und welche darin besteht, dass nur verdünnte Salpetersäure hinzugesetzt wird und dann concentrirte Schwefelsäure, welche sich zu Boden senkt und von unten her den Zersetzungsprocess einleitet, so dass man sämmtliche Farben gleichzeitig in über einander liegenden Schichten beobachten kann. Stets erhielt ich dasselbe positive Resultat.

Diese Thatsache war in offenem Widerspruche mit Dr. Valentiner's Angabe, und es fragte sich, wie ich sie erklären sollte. Die durch Chloroform erschöpfte Galle bildete mit Wasser grüne Lösungen, dieselben wurden auch durch Zusatz von Kali nicht gelb, sondern nur ein wenig mehr gelbgrün, durch Salzsäure mehr blaugrün. Ich vermuthete desshalb, dass vielleicht von den beiden als Biliphäin und Biliverdin bekannten Farbstoffen, welche Object der Gmelin'schen Probe sind, der eine, das Biliphäin, in Chloroform löslich sei, der andere nicht, und es lag desshalb nahe, zu untersuchen, ob nicht die aus dem Chloroform erhaltenen Krystalle krystallisirtes Biliphäin oder doch eine krystallisirte Verbindung des Biliphäins seien. Es würde diess ihre von Dr. Valentiner vertheidigte Identität mit dem Hämatoidin keineswegs ausschliessen. Virchow hat schon vor eilf Jahren auf die Analogien mit dem Biliphäin (Cholepyrrhin) aufmerksam gemacht,

welche ihm sein Hämatoidin bei Einwirkung gewisser Reagentien darbot*).

Ich stellte desshalb zunächst eine neue Quantität von Krystallen dar, löste sie, nachdem sie gereinigt waren in Ammoniak, und fügte dann so viel verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu, dass die Flüssigkeit sauer reagirte. Sie trübte sich, und beim Umschütteln sammelte sich die Trübung in gelb-bräunlichen Flocken, von denen beim Filtriren die Flüssigkeit vollkommen farblos abtropfte. Diese Flocken erschienen unter dem Mikroskope mit gelber Farbe durchscheinend und vollständig amorph. Rasch mit destillirtem Wasser ausgewaschen, zeigten sie in ihrem Verhalten gegen Reagentien die Eigenschaften des Biliphäins, wie dieselben seit langer Zeit und am genauesten durch die Untersuchungen von Heintz bekannt sind**).

---

*) Virchow kommt zu dem Resultate, dass sein Hämatoidin vom Biliphäin verschieden sei; indessen sagt er, dass die Unterschiede zwar nach dem jetzigen Stande der Chemie schon zu einer Unterscheidung genügen; aber dass sie keine absoluten sind, sondern mehr auf Verschiedenheit in der Cohäsion zurückführen, ja dass sogar eine ausserordentlich grosse Aehnlichkeit zwischen beiden Farbstoffen nicht weggeleugnet werden kann. Er findet es schliesslich am wahrscheinlichsten, dass der Blutfarbstoff sich allmählich in Gallenfarbstoff umwandele, und das Hämatoidin ein Glied in der Reihe dieser Umwandlungs-Producte sei. (Arch. f. path. Anat. Bd. I, p. 421 ff.)

**) Ein Unterschied zeigte sich darin, dass sie beim Kochen mit Alkohol denselben viel weniger tief färbten, als diess frühere Beobachter beschreiben; da sie sich aber gegen kaustische und kohlensaure Alkalien, gegen Chlorbaryum, gegen Salpetersäure, gegen Chlorwasserstoffsäure, gegen den Sauerstoff der Atmosphäre etc. ganz wie Biliphäin verhielten, so muss man wohl annehmen, dass das früher dargestellte Biliphäin irgend eine Beimischung enthielt, welche entweder selbst färbende Kraft besass, oder die an sich geringe Löslichkeit des Biliphäins in kochendem Alkohol vermehrte. Ich muss hiezu bemerken, dass der nach dem Abdestilliren des Chloroforms auf den Retortenrückstand gegossene Weingeist sich immer tief braun färbte und beim langsamen Verdampfen an der Luft ausser Cholesterin und wenig Biliphäin schwarzbraune Massen ausschied. Hier war also durch den Weingeist ein mit dunkelbrauner Farbe löslicher Stoff entfernt worden, der vielleicht bei früheren Versuchen ganz oder theilweise mit dem Biliphäin gemengt blieb.

Ingleichen absorbirten ihre alkalischen Lösungen Sauerstoff aus der Luft und färbten sich grün von gebildetem Biliverdin.

Es handelte sich nun darum, zu untersuchen, ob die Krystalle durch das Auflösen in Ammoniak und das Fällen mittelst Salzsäure eine chemische Veränderung erlitten hatten, oder ob sie sich durch blosses Auflösen des Biliphäins in Chloroform und Abdampfen desselben wieder gewinnen liessen. Gleich der erste Versuch entschied für das letztere. Da das amorphe Biliphäin verbraucht worden war, um sein Verhalten gegen Reagentien zu prüfen, so löste ich eine neue, grössere Quantität von Krystallen in Ammoniak, fällte mit Chlorwasserstoffsäure, filtrirte und wusch aus. Es hatte sich während der Operation ein Theil des Biliphäins in Biliverdin umgewandelt, so dass der Filterrückstand grünlich gefärbt war. Ich brachte ihn unmittelbar nach dem Auswaschen und noch feucht in Chloroform, worin ich ihn unter Schütteln und gelindem Erwärmen auflöste. Die Flüssigkeit war gelb-grün gefärbt, als ich sie aber filtrirte, wurde sie gelb. Auf dem Grunde des Filtrums blieb ein grüner Beschlag zurück, während der Rand desselben, in dem sich die chloroformige Lösung unter Verdunsten des Menstruums infiltrirt hatte, orangegelb gefärbt war. Also nur das Biliphäin war im Chloroform gelöst, das Biliverdin mechanisch darin vertheilt gewesen.

Von der gelben Lösung wurde das Chloroform abdestillirt, den Rückstand fand ich fast seiner ganzen Masse nach wieder krystallinisch, nur ein sehr kleiner Theil des Biliphäins war amorph geblieben.

Kehren wir zu dem Ausgangspunkte unserer Versuche, zur Gmelin'schen Gallenfarbstoffprobe zurück, so sehen wir aus dem obigen, dass das vom Dr. Valentiner empfohlene Chloroform zwar ein vortreffliches Mittel ist, um das eine ihrer Objecte, das Biliphäin, zu extrahiren, dass dagegen das andere, das Biliverdin, nicht durch Chloroform erlangt wird, weil es sich in demselben nicht auflöst. Aber eben dadurch besitzen wir nunmehr im Chloroform ein Mittel nicht nur mit Leichtigkeit das Biliphäin

rein darzustellen, sondern auch aus einem Gemenge von Biliphäin und Biliverdin das erstere auszuziehen und so das letztere zu reinigen. Umgekehrt kann man dem Biliphäin einen Gehalt an Biliverdin durch Weingeist entziehen, in dem letzteres sich leicht löst, während das Biliphäin darin schwer löslich ist. Man kann auch reines Biliverdin so aus den rothen Krystallen darstellen, dass man sie in wässerigem kohlensauren Natron löst und die Lösung an der Luft Sauerstoff absorbiren lässt, wie diess Heintz bei seiner Darstellung des Biliverdins mit der Lösung des aus Gallensteinen gewonnenen amorphen Biliphäins gethan hatte, endlich mit Salzsäure fällt, das Filtrat auswäscht und einen etwaigen Rest von Biliphäin mittelst Chloroform auszieht.

VIII.
Ueber die Milchsäure-Hefe.

Von

Pasteur.

(Compt. rend. 1859. t. XLVIII. (No. 7.) p. 337.)

In einer früheren Mittheilung (s. dies. Journ. LXXIII, 447) habe ich gezeigt, dass ebenso wie es ein Alkoholferment giebt, die Bierhefe, welches man überall findet, wo sich Zucker in Alkohol und Kohlensäure spaltet, auch ein besonderes Ferment, eine Milchsäure-Hefe, existirt, die sich überall findet, wo sich Zucker in Milchsäure umwandelt, und dass, wenn die stickstoffhaltigen plastischen Substanzen den Zucker in Milchsäure zu verwandeln vermögen, diess darin seinen Grund hat, dass sie für die Entwicklung des Ferments geeignete Nahrungsmittel sind*).

---

*) Es haben nicht nur meine anderweitigen Untersuchungen die Richtigkeit dieser Schlüsse aus meiner ersten Arbeit bestätigt, son-

Diese neue Hefe besteht aus Kügelchen oder besser gesagt aus sehr kurzen Gliedern, die an den Enden ein wenig aufgetrieben sind und einen Durchmesser von ohngefähr $\frac{1}{600}$ Mm. haben. Sie hat alle Haupteigenschaften der Bierhefe, zersetzt aber den Zucker nie in Alkohol und Kohlensäure, sondern das Hauptproduct ihrer Wirkung ist die Milchsäure, und ich habe schon früher erwähnt, dass sich bei einer durch Bierhefe eingeleiteten Gährung nicht die geringste Menge dieser Säure bildet.

Es fragt sich nun, ob die Milchsäure-Hefe eine ähnliche Organisation wie die Bierhefe hat oder ob sie nicht vielleicht ein Niederschlag einer stickstoffhaltigen Substanz ist, welche durch ihre chemische Natur auf den Zucker wirkt, durch Contact (Berzelius) oder durch Mittheilung der Bewegungserscheinungen (Liebig).

Offenbar zeigt Nichts die Organisation der Bierhefe besser, als meine kürzlich mitgetheilten Versuche über Vermehrung der Hefekügelchen in Zuckerwasser, das mit einer kleinen Menge Ammoniak und phosphorsauren Erden und Alkalisalzen versetzt ist (s. dies. Journ. LXXVI, 369.)

Hieraus folgt, dass wenn dieselben Versuche mit der Milchsäure-Hefe gelingen würden, auch für sie eine Organisation angenommen werden müsste, die ohnediess durch das mikroskopische Ansehen und durch die auffallenden Analogien mit der Bierhefe sehr wahrscheinlich gemacht ist.

Und diess hat sich in der That bei meinen Versuchen herausgestellt.

Setzt man zu reinem Zuckerwasser eine kleine Menge eines Ammoniaksalzes, phosphorsaure Salze und gefällten kohlensauren Kalk, so beginnt sich die Flüssigkeit nach 24 Stunden zu trüben und es findet Gasentwicklung statt, die Gährung dauert während der folgenden Tage fort, das

---

dern ich habe auch gefunden, dass eine grosse Anzahl bestimmter Hefen existirt, die alle eigenthümliche Wirkung zeigen. Es ist aber sehr schwierig sie zu isoliren und die geeigneten Bedingungen zur ausschliesslichen Bildung einer jeden derselben aufzufinden.

Ammoniak verschwindet und die Phosphate und das Kalksalz lösen sich; es entsteht milchsaurer Kalk und gleichzeitig bemerkt man eine Abscheidung von Milchsäure-Hefe, meist begleitet von Infusorien. Oft entsteht in der Flüssigkeit auch buttersaurer Kalk. Mit einem Worte, es treten alle allgemeinen Merkmale der Milchsäuregährung ein und auffallenderweise hat sich ein reichlicher Niederschlag vegetabilischer und animalischer Substanzen in einer Flüssigkeit gebildet, welche ursprünglich keine andere stickstoffhaltige Substanz als ein Ammoniaksalz enthielt.

Lässt man den kohlensauren Kalk weg, so geht Alles ebenso vor sich, nur bildet sich nicht die geringste Quantität Bierhefe, sondern ausschliesslich Milchsäure-Hefe und einige Infusorien, welche mit der zunehmenden Säuerung der Flüssigkeit rasch wieder absterben.

Uebrigens ist die Gährung unter diesen Umständen sehr schwierig und bald beendigt, wahrscheinlich auch in Folge der Säuerung welche die Flüssigkeit annimmt.

Der Ursprung der Milchsäure-Hefe ist in diesen Fällen allein in der atmosphärischen Luft zu suchen. Wenn man alle Berührung mit gewöhnlicher Luft vermeidet oder das Gemenge von Zucker, Ammoniaksalz, Phosphaten und Kreide zum Sieden erhitzt und dann nur solche Luft zutreten lässt, welche zuvor zum Rothglühen erhitzt worden war, so bildet sich weder Milchsäure-Hefe, noch Infusorien, noch tritt irgend eine Gährung ein.

Man sieht, dass bei diesen Versuchen vegetabilisches und animalisches Leben aus reinem Candiszucker, einer krystallisirbaren Substanz, entstanden ist, die gemengt war mit einem Ammoniaksalz und mit Mineralstoffen, d. h. also in einem Mittel, welches zuvor kein Product enthielt, das irgend eine Organisation zeigte.

IX.

Neue Darstellungsweise des Aethyl- und Methylamins.

Von

E. Juncadella.

(Compt. rend. 1859. t. XLVIII. (No. 7.) p. 342.)

Durch Einwirkung des Ammoniaks auf die zusammengesetzten Aether treten zwei wesentlich verschiedene Umwandlungen ein: entweder reproducirt der Aether den entsprechenden Alkohol und das Ammoniak bildet mit den Elementen der Säure vereinigt das correspondirende Amid, oder der Aether reproducirt die Säure selbst und das übrigbleibende Ammoniak bildet, vereinigt mit den Elementen des Alkohols, ein alkoholisches Amid mit alkalischen Eigenschaften. Der erste Fall tritt im Allgemeinen bei den Aethern mit organischen Sauerstoffsäuren ein, der zweite mit den Aethern, welche durch die sogenannten Wasserstoffsäuren gebildet sind.

Es ist bis jetzt noch nicht bestimmt, wie sich das Ammoniak gegen die durch mineralische Sauerstoffsäuren gebildeten Aether verhält, ob dabei bis jetzt unbekannte, diesen Säuren entsprechende Amide entstehen, oder ob sich wie bei den Wasserstoffsäure-Aethern, Alkoholamide bilden.

Die einzigen in dieser Hinsicht untersuchten Aetherverbindungen sind die mit Schwefelsäure und diese gaben alkoholische Alkalien.

Ich habe daher die Wirkung des Ammoniaks auf die salpetersauren Aether von Alkohol und von Holzgeist untersucht.

1) Salpetersäureäther. Derselbe wurde in seinem 4fachen Gewicht absoluten Alkohols gelöst, die Lösung mit trockenem Ammoniakgas gesättigt und dann in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° erhitzt.

Erst nach 15—16 Stunden war der Salpetersäureäther

zersetzt, es war sehr viel Aethylamin entstanden. Seine salzsaure Verbindung gab nach der gehörigen Reinigung bei der Analyse des Platinsalzes:

		Berechnet. ($C_4H_7N, HCl, PtCl_2$.)
Kohlenstoff	9,6	9,6
Wasserstoff	3,2	3,2
Platin	39,3	39,4

Die Bildung des Aethylamins unter diesen Umständen kann durch die Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_4H_5O, NO_5 + NH_3 = C_4H_7N, HO, NO_5.$$

Wässriges Ammoniak bei 100°, alkalisches Ammoniak oder trocknes Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur, wirken gleichfalls auf Salpeteräther unter Bildung von Aethylamin, es entsteht aber dabei nur eine geringe Menge desselben.

2) Dieselben Versuche mit dem salpetersauren Methyläther zeigten, dass dieser viel leichter durch Ammoniak zersetzt wird als der salpetersaure Aethyläther.

Das Platinsalz gab bei der Analyse:

		Berechnet nach der Formel $C_2H_5N, HCl, PtCl_2$.
Kohlenstoff	5,1	5,1
Wasserstoff	2,8	2,5
Platin	41,5	41,5

Das Methylamin entsteht hierbei nach folgender Gleichung:

$$C_2H_3O, NO_5 + NH_3 = C_2H_5N, HO, NO_5.$$

3) Aethylamin und Methylamin entstehen unter diesen Umständen so reichlich, dass man sich, wie ich glaube, der Reaction zur Darstellung dieser Alkalien bedienen könnte, denn die bisherigen Methoden sind entweder viel schwieriger und länger, oder sie liefern nur wenig Alkali.

Jenachdem man Methyl- oder Aethylamin darstellen will, mischt man salpetersauren Methyl- oder Aethyläther mit seinem 3—4fachen Gewicht gewöhnlichen Alkohols, der mit trocknem Ammoniakgas gesättigt ist, und bringt das Gemenge in eine dicke Glasröhre, die man bis zur Hälfte anfüllt, schmilzt die Röhre zu und erhitzt sie während 2 Tagen im Wasserbad. Darauf wird die Röhre ge-

öffnet, der Inhalt mit überschüssigem Kali destillirt und der Dampf in verdünnter Salzsäure aufgefangen, zur Trockne verdampft, und mit gewöhnlichem Alkohol wieder aufgenommen, nach dem Filtriren, abermals zur Trockne verdampft und das Gemenge, welches hauptsächlich salzsaures Methyl- und Amylamin enthält, mit seinem dreifachen Volumen absoluten Alkohols behandelt, in welchem das Chlorammonium sehr wenig löslich ist. Verdampft man dann diese alkoholische Lösung, so erhält man die entsprechende salzsaure Verbindung eines der beiden Alkalien in sehr reinem Zustande.

X.
Ueber die Darstellung der Schwefelcyanwasserstoffäther.

Das Schwefelcyanäthyl erhält man bekanntlich durch Einleiten eines Stromes von Chloräthyl in eine warme, alkoholische Lösung von Schwefelcyankalium; die Zersetzung geschieht dabei nicht lebhaft und erfordert die Einwirkung der Sonnenstrahlen. Schlagdenhauffen hat mit gutem Erfolge bei dieser Reaction das Chloräthyl durch Jodäthyl ersetzt (*Compt. rend.* 1859. *t. XLVIII.* (*No.* 7) *p.* 331.)

Die Zersetzung tritt bei Anwendung von Jodäthyl weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Siedepunkt des Jodäthyls ein, sondern man muss das Gemisch der alkoholischen Cyankaliumlösung mit dem Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzen; nach Verlauf einer Viertelstunde scheiden sich dann an den Röhrenwandungen kubische Krystalle ab. So wurden z. B. bei einem Versuche 2,91 Grm. Schwefelcyankalium und 4,62 Grm. Jodäthyl während 2 Stunden auf 100° erhitzt, die Röhre nach dem Erkalten am obern Ende geöffnet und in einem Chlorcalciumbad der Inhalt daraus abdestillirt;

das Destillationsproduct war nur Schwefelcyanäthyl, wie namentlich der characteristische Geruch dieser Verbindung nachwiess. Durch Behandlung der destillirten Flüssigkeit mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium und Eindampfen zur Trockne, bildeten sich lange Nadeln von Schwefelcyankalium. Der Rückstand in der Röhre wurde mit Wasser herausgespült und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Das gelbe Jodblei wog 6,81 Grm., entsprechend 4,80 Grm. Jodkalium, statt den berechneten 4,82 Grm. Man kann demnach annehmen, dass das Schwefelcyankalium durch Jodäthyl bei 100° und in zugeschmolzenen Röhren vollständig zersetzt wird.

Zwei ähnliche Versuche mit Jodmethyl und Jodamyl lieferten Schwefelcyanmethyl und Schwefelcyanamyl.

Dieselben Resultate erhält man mit Schwefelcyanbaryum. Die Röhre wurde dabei auf 120° erhitzt, sie war mit grossen Krystallen von Jodbaryum bedeckt, während Schwefelcyanäthyl daraus abdestillirt werden konnte. Ebenso wirken Jodmethyl und Jodamyl auf das Schwefelcyanbaryum.

Auch mit den Schwefelcyanverbindungen der Schwermetalle erhielt der Verf. dieselben Zersetzungen; es entstanden trotz ihrer Unlöslichkeit die Jodüre der Metalle und der Schwefelcyanwasserstoffäther. So wird z. B. bei zweistündigem Erhitzen auf 160° von 2,68 Grm. Schwefelcyansilber mit Alkohol und 3,08 Grm. Jodäthyl das Salz gelb, es entsteht daraus Jodsilber, während sich das gebildete Schwefelcyanäthyl im Alkohol auflöst.

Schwefelcyanblei bildet sich mit derselben Leichtigkeit um, es entsteht schöngelbes krystallisirtes Jodblei und die Flüssigkeit in der Röhre giebt mit Schwefelkalium eingedampft schöne Nadeln von Schwefelcyankalium.

Das Schwefelcyanquecksilber verhält sich etwas anders; es giebt mit Alkohol und Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt einen rothen Niederschlag und eine gelbe Flüssigkeit, die beim Destilliren nur wenig Schwefelcyanäthyl giebt, übrigens beim Eindampfen einen Niederschlag von schönen prismatischen Nadeln abscheidet, welche wahrscheinlich eine Verbindung von Jodqueck-

silber mit Schwefelcyanäthyl sind. Jodmethyl und Jodamyl verhalten sich ebenso gegen das Schwefelcyanquecksilber.

XI.

Ueber das Vorkommen des Quercitrin als Blüthenfarbstoff.

Von

Dr. **Friedrich Rochleder.**

(Aus dem XXXIII. Bande, S. 565 des Jahrganges 1858 der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe der kaiserl. Akademie der Wissenschaften.)

Ein Stoff gewinnt um so mehr an Interesse, je weiter verbreitet er in der Natur vorkommt. Das Quercitrin, welches Chevreul in der Rinde und dem Splinte von *Quercus tinctoria* entdeckte, dessen Reindarstellung Bolley lehrte und dessen Natur von Rigaud erkannt wurde, ist nicht nur in der genannten nordamerikanischen Eiche, sondern auch in einigen andern Pflanzen enthalten. Ich und Professor Hlasiwetz fanden in den Blüthenknospen von *Capparis spinosa* und Stein in den sogenannten chinesischen Gelbbeeren, die nach von Martius die unentwickelten Blüthenknospen von *Sophora japonica* sind, das von Weiss und gleichzeitig von Kümmel in den Blättern von *Ruta graveolens* entdeckte, von Bornträger genauer untersuchte Rutin oder die Rutinsäure. Später hat Hlasiwetz die Identität des Rutin mit dem Quercitrin nachgewiesen.

Wir haben demnach in *Quercus tinctoria* (Rinde und Splint), in *Ruta graveolens* (Blätter), *Capparis spinosa* (Blüthenknospen) und *Sophora japonica* (unentwickelte Blüthenknospen) das Quercitrin als gemeinschaftlichen Bestandtheil.

Diesen vier Pflanzen kann ich eine fünfte hinzufügen, die Rosskastanie (*Aesculus Hippocastanum*).

Die völlig entwickelten Blätter dieses Baumes enthalten eine, wenn auch nicht bedeutende Menge von Quercitrin. In der Rinde des Stammes und der Zweige, in den Tegminibus der Knospen, in den noch in der Knospe eingeschlossenen, unentwickelten Blättern konnte ich kein Quercitrin nachweisen. Die im Herbst gelb gewordenen und abgefallenen Blätter liess ich durch Herrn Norbert Duras auf Quercitrin untersuchen. Er fand darin nur Spuren dieses Körpers, nicht ganz einen halben Gramm auf mehrere grosse Körbe des Materiales.

In den reifen Samen giebt Fremy Saponin, einen krystallisirten Bitterstoff und einen gelben Farbstoff als Bestandtheile an. Der gelbe Farbstoff, der schwierig von der überwiegenden Menge anderer Bestandtheile zu trennen ist, ist Quercitrin. Ich habe daraus reines Quercetin dargestellt.

Werden die Cotyledonen der reifen Samen in dünne Scheiben zerschnitten, mit Weingeist von 35 Grad B. übergossen und in einem verschlossenen Gefässe 8 bis 10 Tage stehen gelassen, so erhält man eine goldgelbe Tinctur, die ihre Farbe dem Quercitrin verdankt, dem einzigen gefärbten Bestandtheile der Cotyledonen, die nach dem Ausziehen blendend weiss erscheinen. In den Samenlappen ist ausser dem Quercitrin kein einziger der besonderen Bestandtheile der Rinde, Blätter u. s. w. der Pflanze enthalten, sie müssen also alle beim Keimungsprocesse erst aus den Bestandtheilen des Samens herausgebildet werden.

Bekanntlich sind die Blüthen der Rosskastanie, wenn sie sich entfalten, farblos mit einem gelben Mackel. Die gelbe Farbe geht nach 24 Stunden in eine rothe über. Alle abgefallenen Blüthen haben rothe Mackel. Da stets von zwei unmittelbar neben einander am Thyrsus stehenden Blüthen die eine um einen Tag später sich entfaltet als die andere, so sehen wir immer eine Blüthe mit gelbem Mackel neben einer mit rothem stehen. 174 Pfund abgefallene Blüthen wurden mit Weingeist von 35 Grad B.

ausgekocht, das Decoct durch Leinwand, dann durch Papier filtrirt und zum Erkalten hingestellt. Es schieden sich Krystalle eines Wachses aus, die auf einem Filter gesammelt wurden. Das Filtrat wurde der Destillation im Wasserbade unterworfen, um den grössten Theil des Weingeistes wieder zu gewinnen. Der mit etwas Wasser vermischte Destillationsrückstand schied sich in zwei Schichten, eine untere, die eine Masse von grünlich-braunem Harz darstellte, und eine obere, röthlich gefärbte, die sich leicht von dem Harze trennen liess. Sie giebt mit Bleizuckerlösung einen gelben zum grössten Theil in Essigsäure löslichen Niederschlag. Das nicht in Essigsäure Lösliche enthält etwas von den Harzen, die nicht ganz unlöslich in der in Rede stehenden Flüssigkeit sind. Die essigsaure Lösung, die von den unlöslichen Harzverbindungen mit Bleioxyd abfiltrirt wurde, so wie die Flüssigkeit, welche von dem Niederschlage abfiltrirt worden war, den neutrales essigsaures Bleioxyd in der ursprünglichen Flüssigkeit erzeugt hatte, wurden durch Bleiessig schön chromgelb gefällt. Diese beiden Niederschläge enthalten noch eine kleine Menge von Harzbleiverbindungen und ein Minimum eines Pektinkörpers, dagegen ziemlich viel Quercitrin und etwas Quercetin. Ich habe aus der obigen Menge von Blüthen gegen ein Loth reines Quercetin dargestellt.

Das Quercitrin und Quercetin treten, wie sich hieraus ergiebt, als Blüthenfarbstoffe auf. Bei der gänzlichen Unwissenheit über die Blüthenfarbstoffe, in der wir uns noch befinden — denn ausser ein paar Analysen des Carthamin ist die Zusammensetzung keines einzigen zu ermitteln, auch nur versucht worden, — hat dieses Vorkommen des Quercitrin und Quercetin, wie ich glaube, einiges Interesse.

Das Quercitrin wird in den Blättern gebildet, nachdem sie aus den Knospen hervorgebrochen sind, während das Aesculin daraus verschwindet, welches aus der Rinde in die Tegmina der Knospen und aus diesen, bei der Entfaltung in die jungen Blätter übergeht, wo es das Material zur Bildung des Quercitrin abgiebt. Das Quercitrin der Blätter wird zum Theil zum Bestandtheil der Samenlap-

pen, zum Theil aber wird es mit den abfallenden Blüthen entfernt. Es verhält sich mit dem Quercitrin ähnlich wie mit dem Pinipikrin, das Kawalier in der Rinde von *Pinus sylvestris* auffand, und das in der Rinde der Rosskastanie gleichfalls enthalten ist. Kawalier hat gezeigt, dass diese Substanz in Zucker und ein ätherisches Oel aus der Gruppe der Camphene sich spaltet, welches sich mit der grössten Leichtigkeit verharzt. Ein Theil dieses Harzes erscheint auf den Tegminibus der Knospen ausgeschwitzt. Der Rest fällt mit den Blüthen hinweg.

Zur Darstellung des Quercitrin oder Quercetin bleibt bis jetzt Quercitronrinde das beste Material. Ich will hier noch die Methode beschreiben, nach welcher ich durch Herrn Tonner im hiesigen Laboratorium das Quercitrin und Quercetin darstellen liess, da die Unkosten dieser Methode geringer sind als die des Verfahrens, welches Bolley angegeben hat.

Die Rinde wurde in einem Kessel mit so viel Wasser übergossen, dass es das Material einige Linien hoch bedeckte. Das Wasser wird zum Sieden erhitzt und die kochende Lösung durch Leinwand colirt, der Rückstand ausgepresst. Das Decoct wird zum Erkalten hingestellt. Die einmal ausgekochte Rinde wird mit der gleichen Menge Wasser noch einmal ausgekocht. Das erste Decoct setzt eine nicht unbedeutende Menge von unreinem Quercitrin ab. Das zweite Decoct dagegen setzt wenig oder nichts mehr ab. Man sammelt das Quercitrin auf einem Filter von feiner Leinwand und lässt abtropfen. Das Filtrat wird mit Salzsäure versetzt, wodurch ein rehfarbiger Niederschlag in voluminösen Flocken entsteht, die sich bald unter Verminderung ihres Volumens zu Boden setzten. Man entfernt durch Filtriren den Niederschlag und erhitzt diess Quercitrin haltende Filtrat unter stetem Umrühren im Wasserbade, so lange sich die Menge des sich abscheidenden Quercetin noch vermehrt und filtrirt heiss durch Papier. Auf dem Filter bleibt Quercetin. Was sich später noch aus dem Filtrat absetzt ist sehr wenig und sehr unrein, so dass es am besten weggeworfen wird.

Das unreine Quercitrin, so wie das unreine Quercetin

wurden nun gereinigt durch Zerreiben mit wenig Weingeist von 35 Grad B. und Erhitzen des Breies im Wasserbade. Die erhitzte Masse wird auf Leinwandfilter gebracht und nach dem Abtropfen der Flüssigkeit ausgepresst. Eine kleine Menge von Quercetin oder Quercitrin und viel von Unreinigkeiten geht in den Weingeist über. Die ausgekochte Masse wird in siedendem Weingeist gelöst, die Lösung heiss filtrirt und derselben so lange siedendes Wasser zugesetzt bis eine deutliche Trübung sich zeigt. Nach dem Abkühlen um einige Grade hat sich die Hauptmasse des Farbestoffes abgeschieden. Man sammelt auf Leinwandfiltern denselben und presst ihn aus. Durch nochmalige Wiederholung des Verfahrens ist er beinahe vollkommen rein. Den Weingeist, welcher verbraucht wurde, erhält man durch Abdestilliren der Mutterlaugen im Wasserbade grösstentheils wieder. Auf diese nicht sehr kostspielige Weise wurden aus einem Centner der Rinde Quantitäten von Quercitrin und Quercetin erhalten, die es möglich machen, diesen Stoff näher zu untersuchen.

XII.

Analyse der Boghead-Kohle.

Von

O. Matter aus Zofingen in der Schweiz.

Mit dem Namen Boghead-Kohle oder Torbanehill-Kohle wird bekanntlich ein brennbares Fossil bezeichnet, das sich in Schottland bei Bathgate, Linlithgowshire, findet. Sie wird gewöhnlich als Boghead-Cannelkohle bezeichnet, ist aber von allen eigentlichen Steinkohlen sehr wesentlich verschieden und steht etwa zwischen Braunkohle und Brandschiefer in der Mitte. Man findet in derselben nicht selten Einschlüsse und Abdrücke namentlich von *Stigmaria ficoides*. Ferner kommen Knollen von Sphärosiderit darin

vor. Die Kohle selbst ist ziemlich hart und schwer zerbrechlich. Sie ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender russender Flamme. Bekanntlich ist sie ein vortreffliches Material zur Gasbereitung, wesshalb sie ein bedeutender Handelsartikel geworden ist. Man bedient sich derselben auch auf dem Continente als Zusatz zu gewöhnlicher Steinkohle. So wird in Leipzig, in Ermangelung guter Zwickauer Kohle, geringe Zwickauer oder englische Kohle mit 20 p.C. Boghead-Kohle gemischt, zur Bereitung des Leuchtgases angewendet.

Die Zusammensetzung der Boghead-Kohle ist wenig untersucht. Frankland giebt (Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXII, 28) beiläufig an, dass die Zusammensetzung dieser „vorzüglichen Cannelkohle" nach dem Mittel aus zwei von seinem Assistenten, Herrn Russell, sorgfältig ausgeführten Analysen sei:

Kohlenstoff	65,34
Wasserstoff	9,12
Sauerstoff	5,46
Stickstoff	0,71
Schwefel	0,15
Wasser	0,54
Asche	18,68
	100,00

Die folgende Analyse ist im Laboratorium des Herrn Prof. Erdmann ausgeführt. Das Material war von der hiesigen Gasanstalt erhalten.

Die *qualitative Untersuchung* zeigte, dass sich beim Erwärmen der Kohle auf 100° empyreumatische, brennbare Dämpfe entwickelten; ferner hygroskopisches Wasser. Vor dem Löthrohr mit reinem NaO, CO_2 geschmolzen bildet sich Hepar; beim Glühen mit Natronkalk etwas Ammoniak. Beim Verbrennen hinterliess die Kohle eine bedeutende Menge Asche, die aus Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd und Kalk bestand.

Es waren demnach bei der quantitativen Analyse: *Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff,* (*Sauerstoff*), *Schwefel, Wasser, Aschenmenge* und *Aschenbestandtheile* d. h. *Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd* und *Kalk* zu bestimmen.

Aether nimmt aus der gepulverten Kohle nur Spuren auf. Dagegen zieht reines Terpentinöl einen beim Er-

wärmen nach Copal riechenden, brennbaren, harzähnlichen Körper aus, der nach dem Verdunsten des Terpentinöls zurückbleibt. Um ganz sicher zu sein, dass der Rückstand nicht vom Terpentinöl herrühre, war dieses vorher wiederholt umdestillirt und vollständig entwässert worden, und zur Controlle wurde eine, der zum Ausziehen der Kohle genommenen entsprechende Menge, für sich abgedampft, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen.

Quantitative Analyse.

1) *Wasserbestimmung.*

a) 1,6415 Grm. Kohle im Luftbade nicht ganz bis 100° erhitzt, verloren 0,007 Grm. = 0,43 p.C. Wasser.

b) Da sich aber, trotz der geringen Erwärmung, dennoch ein schwacher Geruch zeigte, der wahrscheinlich von einer Spur in der Kohle schon fertig gebildetem Kohlenwasserstoffe herrührte, wurde die Kohle durch längeres Stehenlassen unter dem Exsiccator entwässert und das Mittel beider Resultate als richtig angenommen.

1,9270 Grm. Kohle verloren nach dem Entwässern 0,007 Grm. HO = 0,36 p.C. Wasser.

Im Mittel also 0,395 p.C. Wasser.

2) *Aschenbestimmung.*

I. Quantitätsbestimmung.

a) 1,6345 Grm. trockene und auserlesene Boghead-Kohle im Platintiegel verbrannt gaben 0,3655 Grm. weisse, äusserst feinpulvrige Asche = 22,26 p.C.

b) Eine Probe entwässerter mit etwas Eisenoxydhydrat überzogene Kohle hinterliess von:

1,4570 Grm. Kohle 0,3785 Grm. = 26 p.C. Asche.

c) Eine dritte gemischte und später zur Elementaranalyse angewendete Probe der Boghead-Kohle gab folgendes Resultat:

0,3855 Grm. Kohle hinterliessen 0,0930 Grm. = 24,13 p.C. Asche.

Zusammenstellung.

Aus a) 22,26 p.C. Asche
b) 26,00 „ „
c) 24,13 „ „
} also Mittel = 24,13 p.C. Asche.

II. Qualitätsbestimmung.

0,3375 Grm. Asche, mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, in Wasser und überschüssiger Salzsäure gelöst, zur Trockne verdampft, mässig erhitzt, dann mit concentrirter Salzsäure befeuchtet, in Wasser gelöst, filtrirt, gaben 0,1830 Grm. = 54,22 p.C. Kieselerde.

Das Filtrat wurde mit Salmiak versetzt und mit Ammoniak im geringen Ueberschuss übersättigt, erwärmt, der Niederschlag filtrirt und etwas ausgewaschen; dieser aus Thonerde, Eisenoxydhydrat und etwas Kalk bestehende Niederschlag, durch Auswaschen mit heisser, verdünnter Salzsäure wieder gelöst, von Neuem mit Ammoniak gefällt, wieder in Salzsäure gelöst und abermals gefällt gab ausgewaschen, getrocknet und geglüht: 0,150 Grm. Al_2O_3 und Fe_2O_3.

Der gewogene Niederschlag wurde mit der Filterasche in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Weinsäure versetzt, mit Ammoniak übersättigt und mit Schwefelammonium gefällt, wodurch alles Eisen niederfällt, während die Thonerde in Lösung bleibt; das gut ausgewaschene und geglühte Eisenoxyd wog 0,017 Grm. = 5,05 p.C. Eisenoxyd.

Die durch Subtraction erhaltene Thonerde beträgt 0,150—0,017 = 0,133 Grm., entspricht also: 39,41 p.C. Thonerde.

Das beim Ausfällen des Fe_2O_3 und der Al_2O_3 erhaltene Filtrat wurde mit überschüssigem Ammoniak und etwas Kleesäure versetzt, erwärmt und einige Stunden stehen gelassen und der entstandene Niederschlag von oxalsaurem Kalk ausgewaschen, geglüht und zuletzt ein Stückchen kohlensaures Ammoniak beigegeben, um den theilweise zersetzten kohlensauren Kalk wieder zu bilden, mässig erhitzt, bis alles Ammoniak verflüchtigt und nachher gewogen. Man erhielt:

0,007 Grm. kohlensauren Kalk = 0,004 Grm. Kalk = 1,20 p.C. Kalk.

b) Eine zweite wie a) ausgeführte Analyse derselben Asche ergab in

0,508 Grm. Asche = 0,276 Grm. = 54,30 p.C. Kieselsäure.
0,200 Grm. = 39,37 p.C. Thonerde.
0,0255 Grm. = 5,02 p.C. Eisenoxyd.
0,0095 Grm. kohlens. Kalk = 0,0053 Grm. = 1,05 p.C. Kalk.

Zusammenstellung.

	Aus a.	b.	Mittel.	
SiO_2	54,22 p.C.	54,30 p.C.	54,26 p.C.	Kieselsäure.
Al_2O_3	39,41 „	39,37 „	39,39 „	Thonerde.
Fe_2O_3	5,05 „	5,02 „	5,04 „	Eisenoxyd.
CaO	1,20 „	1,05 „	1,13 „	Kalk.
	99,88 p.C.	99,74 p.C.	99,82 p.C.	

3) *Elementar-Analyse.*

Die feingepulverte Kohle wurde mit ausgeglühtem Kupferoxyd gemengt und im Sauerstoffstrome nach der von Erdmann und Marchand beschriebenen Methode verbrannt.

a) 0,214 Grm. Kohle gaben 0,176 Grm. Wasser = 0,0196 Grm. = 9,16 p.C. Wasserstoff.

0,466 Grm. Kohlensäure = 0,130 Grm. = 60,75 p.C. Kohlenstoff.

b) 0,230 Grm. Kohle gaben 0,1905 Grm. Wasser = 0,02117 Grm. = 9,20 p.C. Wasserstoff.

0,5135 Grm. Kohlensäure = 0,14005 Grm. = 60,86 p.C. Kohlenstoff.

Zusammenstellung.

	a.	b.	Mittel.	
Kohlenstoff	60,75 p.C.	60,86	60,805 p.C.	C.
Wasserstoff	9,16 „	9,20	9,185 „	H.

4) *Schwefelbestimmung.*

a) 1,467 Grm. Kohle wurden durch Kochen mit etwas NO_4 haltiger, concentrirter Salpetersäure und in kleinen Quantitäten eingetragenem chlorsauren Kali oxydirt, die Flüssigkeit bis zur vollständigen Vertreibung des Chlors erhitzt und die überschüssige Salpetersäure grösstentheils verdampft, der Rückstand mit viel Wasser verdünnt und von dem aus Asche und Nitroverbindungen bestehenden

unlöslichen aufgequollenen Rückstande abfiltrirt, mit Chlorbaryum gefällt, erhitzt, absetzen gelassen, der entstandene Niederschlag von schwefelsaurem Baryt gesammelt; *heiss* ausgewaschen (um vom salpetersauren Baryt vollständig zu befreien) und geglüht. Ich erhielt:

a) 0,041 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0056 Grm. Schwefel = 0,384 p.C. Schwefel.

b) 1,0645 Grm. Kohle, wie bei a) oxydirt und bestimmt, gaben: 0,020 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0028 Grm. Schwefel = 0,263 p.C. Schwefel.

Zusammenstellung.

Aus a.	Aus b.	Mittel.
0,384 p.C.	0,263 p.C.	0,323 p.C. Schwefel.

5) *Stickstoffbestimmung.*

a) 0,606 Grm. Kohle wurden mit Natronkalk geglüht und der Röhre ein Absorptionsapparat mit titrirter Schwefelsäure angefügt, die im Liter 40 Grm. wasserfreie Schwefelsäure enthielt. Beim Titriren der Flüssigkeit nach dem Versuche wurden zur Sättigung von 9,5 C.C. derselben 0,725 C.C. alkalische Boraxlösung (von welcher 2,15 C.C. zur Sättigung von 1 C.C. Säure erforderlich) weniger verbraucht als die freie Säure fordert; diese entsprechen also 0,337 C.C. Normalsäure und diese 0,01348 Grm. Schwefelsäure und diese = 0,004718 Grm. Stickstoff = 0,78 p.C. Stickstoff.

b) 0,600 Grm. Kohle, wie oben behandelt, brauchten: 0,69 C.C. Boraxlösung = 0,321 C.C. titrirter Schwefelsäure weniger, diese entsprechen = 0,01284 Grm. Schwefelsäure = 0,00448 Grm. Stickstoff = 0,747 p.C. Stickstoff.

c) Eine ebenso behandelte dritte Probe von 0,662 Grm. Kohle = 0,83 C.C. Boraxlösung = 0,386 Grm. titrirter Schwefelsäure = 0,01544 Grm. Schwefelsäure = 0,0054 Grm. Stickstoff = 0,81 p.C. Stickstoff.

Zusammenstellung.

	a.	b.	c.	Mittel.
Stickstoff	0,78 p.C.	0,747 p.C.	0,81 p.C.	0,78 p.C. N.

Resultat.

Kohlenstoff	=	60,805
Wasserstoff	=	9,185
Stickstoff	=	0,780
Sauerstoff	=	4,385
Schwefel	=	0,32
Wasser	=	0,395
Asche	=	24,13
		100,000

Unter Zugrundelegung der Aschenanalyse berechnet sich die procentische Zusammensetzung der Boghead-Kohle im Ganzen wie folgt:

Kohlenstoff	=	60,805
Wasserstoff	=	9,185
Stickstoff	=	0,78
Sauerstoff	=	4,385
Schwefel	=	0,32
Wasser	=	0,395
Kieselerde	=	13,19
Thonerde	=	9,50
Eisenoxyd	=	1,22
Kalk	=	0,27
		100,05

XIII.
Ueber Kohlegehalt von Meteoriten.

1) Ueber die Bestandtheile des Meteorsteines von Kaba in Ungarn.

Von

Prof. F. Wöhler in Göttingen.

(Aus d. Sitzungsber. d. kais. Akadem. zu Wien. XXXIII, 205.)

Die Fragmente von dem am 15. April 1857 bei Kaba in Ungarn gefallenen Meteoriten, die mir zur Analyse dienten, verdanke ich der Güte des Vorstandes des k. k. Hof-Mineralien-Cabinetes zu Wien, Herrn Dr. Hörnes, der über das Phänomen des Falles und die äussere Beschaffenheit des Steines im XXXI. Bande der Sitzungsber. der mathem.-naturwissensch. Classe der kais. Akademie eine nähere Beschreibung mitgetheilt hat. Seinem Wunsche, die Analyse vorzunehmen, entsprach ich um so lieber, als das in der That ganz ungewöhnliche Aussehen dieses

Steines auf eine ungewöhnliche Zusammensetzung schliessen liess.

Die mir übergebenen kleinen Fragmente waren ohne Rinde, hatten eine dunkelgraue Farbe und einen erdigen Bruch und waren leicht zerbrechlich und zerreiblich. In der erdigen grauen Grundmasse war hier und da ein weisses und ein grünliches, ganz wie Olivin aussehendes Mineral zu bemerken. Die auch schon in mehreren anderen Meteorsteinen beobachteten sonderbaren leicht auslösbaren schwarzen Kügelchen waren in diesem Stein in ungewöhnlich grosser Anzahl enthalten. Sie waren sehr spröde, zeigten nach dem Zerdrücken unter dem Mikroskope im Innern einen leeren Raum und bestanden aus einem farblosen, sehr krystallinischen, und einem schwarzen Mineral. Die kleine zu Gebote stehende Menge gestattete nicht, eine besondere Analyse davon zu machen. Von metallischen Theilchen war in diesen Fragmenten keine Spur zu entdecken; dennoch lenkten sie schwach die Magnetnadel ab, und ausser dem Pulver liessen sich vermittelst des Magnetes sehr kleine Theilchen von metallischem Eisen ausziehen. Aus der oben erwähnten Beschreibung des ganzen Steines, wonach er auf der einen Seite viele glänzende Metallkörner enthält, ist aber zu schliessen, dass er sehr ungleich gemengt sein muss. Das folgende analytische Resultat bezieht sich also nur auf den erdigen dunkelgrauen Theil dieses Steines. In 100 Th. desselben wurden gefunden:

Kohle	0,58
Eisen	2,88
Nickel	1,37
Kupfer	0,01
Chromeisenstein	0,89
Magnetkies	3,55
Eisenoxydul	26,20
Magnesia	22,39
Thonerde	5,38
Kalk	0,66
Kali (und Natron?)	0,30
Manganoxydul	0,05
Kieselsäure	34,24
Kobalt	in unbestimmbarer Menge
Phosphor	in unbestimmbarer Menge
Unbekannte Materie	in unbestimmbarer Menge
	98,50

Dieser Stein enthält also die gewöhnlichen Bestandtheile der nicht metallischen Meteoriten, er ist ein Gemenge von einem durch Salzsäure leicht zersetzbaren Magnesia-Eisenoxydul-Silicat und von Silicaten, die durch diese Säure nicht zersetzt werden; er enthält ausserdem kobalt- und phosphorhaltiges Nickeleisen, Schwefeleisen, Chromeisenstein und als ungewöhnlichen Bestandtheil schwarze, amorphe Kohle. Was die unbekannte Materie betrifft, so will ich weiter unten noch einige Worte darüber sagen.

Es wurden zwei Analysen von dem Steine gemacht, die eine mit 2,827 Grm. durch Aufschliessung mit kohlensaurem Kali-Natron, die andere mit 3,008 Grm. durch Flusssäure. Die erstere gab den obigen Kieselsäuregehalt, die andere, bei welcher der Verlust als Kieselsäuregehalt genommen werden musste, gab gerade 1 p.C. mehr.

Der Gehalt an metallischem Eisen konnte nicht direct bestimmt werden, sondern wurde nach der Menge des Nickels berechnet, mit der Annahme, dass der Stein das den Meteoriten gewöhnliche, in Salzsäure schwer lösliche Nickeleisen enthalte. Denn er entwickelt mit dieser Säure kaum sichtbare Spuren von Wasserstoffgas. Die Säure löst aber selbst in der Kälte viel auf und diese Auflösung enthält dann viel Magnesia und Eisenoxydul. Es wurde daher der übrige Eisengehalt, mit Ausnahme des an Schwefel gebundenen, als Oxydul in Rechnung gebracht. Es wurden im Ganzen 34,57 p.C. Eisenoxyd erhalten, der gefundene Schwefelgehalt betrug 1,42 p.C., entsprechend 3,55 Magnetkies. Dass der Stein diesen und nicht Einfach-Schwefeleisen enthalte, wird daraus wahrscheinlich, dass er mit Salzsäure erst in der Wärme deutlich Schwefelwasserstoff entwickelt, und dass der Rückstand dann freien Schwefel enthält. — Kobalt und Phosphor waren mit Sicherheit nachzuweisen, ihre Mengen wären aber nur mit Anwendung von mehr Material zu bestimmen gewesen.

Der Kohlegehalt verräth sich zunächst dadurch, dass der schwarze Rückstand von der Auflösung des Steines in Salsäure selbst nach langem Kochen mit Königswasser schwarz blieb, dass er sich aber nach dem Auswaschen

und Trocknen an der Luft rasch zimmtbraun brennen liess, eine Eigenschaft, die auch der nicht mit Säure behandelte Stein hat. Zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffes wurde eine abgewogene Menge des fein zerriebenen Steines in einem langsamen Strom von durch Kalihydrat sorgfältig gereinigtem Sauerstoffgas zum Glühen erhitzt, das Gas dann, zur Entfernung der gleichzeitig sich bildenden schwefligen Säure, durch ein Rohr mit Bleisuperoxyd und von da durch einen gewogenen Kaliapparat geleitet. Dieser bestand aus dem Liebig'schen Kugelrohr, gefüllt mit Barytwasser, um die Bildung von kohlensaurem Baryt beobachten und diesen untersuchen zu können, und einem kleinen Rohr mit festem, feuchten Kalihydrat. Das Steinpulver zeigte ein schwaches Glimmen und brannte sich rasch zimmtbraun, während im Barytwasser ein starker Niederschlag entstand, der sich als kohlensaurer Baryt erwiess. 1,680 Grm. Stein gaben 0,036 Kohlensäure.

Der erste Versuch der Art misslang, weil die gleichzeitige Bildung von schwefliger Säure nicht vorausgesehen war. Aber bei beiden Versuchen erschien im Rohr jedesmal etwas Wasser, so sorgfältig auch das Pulver zuvor getrocknet war, und zugleich ein weisser Rauch, der sich zu einem weissen, deutlich krystallinischen Sublimat verdichtet, das sich von einer Stelle zur andern sublimiren liess. Es war nicht zu erkennen, was es war. Es erschien auch, neben dem gebildeten Wasser, als eine andere kleine Menge des Steines in reinem Wasserstoffgas erhitzt wurde. Da sich das Sublimat in einem Tropfen Alkohol löste und nach dessen Verdunstung wieder krystallinisch zurückblieb, so wurde mit dem letzten Stückchen Stein noch der Versuch gemacht, die flüchtige Substanz durch sorgfältig gereinigten heissen Alkohol auszuziehen. Nach dem Verdunsten hinterliess dieser dann, freilich nur in sehr kleiner Menge, eine farblose, weiche, nicht deutlich krystallinische Substanz, die sich beim Erhitzen an der Luft in unbestimmt riechenden weissen Dämpfen verflüchtigte, und die, in das Ende eines kleinen Rohres gebracht und erhitzt, schmolz, sich theilweise deutlich verkohlte, theilweise sich ölförmig an der Wand des Rohres hinaufzog, ohne nach-

her beim Erkalten zu erstarren. Als das Rohr dann an einer Stelle zum Glühen erhitzt und der kleine Tropfen an die glühende Stelle getrieben wurde, zersetzte sich die Substanz unter Abscheidung schwarzer Kohle, während zugleich deutlich ein empyreumatischer Geruch zu bemerken war. Die zu diesen Versuchen angewandten Steinfragmente hatten ein zu frisches Ansehen und waren zu sorgfältig aufbewahrt, als dass man diese Erscheinungen einer zufällig hineingekommenen Verunreinigung zuschreiben könnte.

Es würde zu den interessantesten und wichtigsten Betrachtungen führen, wenn in einem Meteoriten das Vorkommen einer auf organische Materie deutenden Kohlenwasserstoffverbindung, mit der vielleicht auch der Kohlegehalt dieses Steines im Zusammenhang stehen könnte, mit Sicherheit nachzuweisen wäre. Schon Berzelius*) fand bei der Analyse des erdigen Meteoriten von Alais in Frankreich eine kohlehaltige Materie und ein braunes Sublimat, von dem er sagt: „Diess ist ein mir gänzlich unbekannter Körper", und noch zu der Annahme geneigt, dass die Meteorsteine von einem anderen Weltkörper herstammen, wirft er in Bezug auf die ungewöhnliche Beschaffenheit jenes Steines von Alais die Frage auf: „Enthält dieser erdige Stein wohl Humus oder Spuren von anderen organischen Verbindungen? Giebt diess möglicherweise einen Wink über die Gegenwart organischer Gebilde auf anderen Weltkörpern?" — Mit dieser Vermuthung, dass Meteoriten eine durch Wärme zersetzbare Verbindung enthalten könnten, steht das Feuerphänomen bei dem Herabfallen und ihre geschmolzene Rinde in keinem Widerspruch, wenn man als sehr wahrscheinlich annimmt, dass diese Körper nur ganz momentan einer ausserordentlich hohen Temperatur ausgesetzt gewesen sind, die nur die Oberfläche zu schmelzen, nicht aber die ganze Masse zu durchdringen vermochte.

*) Pogg. Ann. XXXIII, 114.

2) Die organische Substanz im Meteorsteine von Kaba.

Schreiben des Prof. **Fr. Wöhler** an Dr. **M. Hörnes.**

(Aus d. Sitzungsber. der kais. Akadem. der Wissensch. XXXIV, 7.)

Das Pulver und die kleineren Fragmente vom Kaba-Meteorstein, die wir nachträglich der Gefälligkeit des Prof. von Török zu Debreczin verdanken, ungefähr 10 Grm. an Gewicht, habe ich benutzt, um noch einige Versuche über die darin enthaltene kohlenstoffhaltige Substanz vorzunehmen. Ich fand dadurch die früheren Beobachtungen bestätigt, obgleich sie keinen genauen Aufschluss über diese Substanz geben, da diese in zu kleiner Menge vorhanden ist. Jedenfalls aber konnte ich mich nochmals mit Sicherheit davon überzeugen, dass dieser Meteorit, ausser der freien Kohle, eine kohlenstoffhaltige, leicht schmelzbare Substanz enthält, die mit gewissen fossilen Kohlenwasserstoffverbindungen, den sogenannten Bergwachsarten, Ozokerit, Schererit u. s. w., Aehnlichkeit zu haben scheint und unzweifelhaft organischen Ursprungs ist. Vielleicht ist sie nur ein kleiner Rest von einer grösseren Menge, die der Meteorit ursprünglich enthielt, und die im Moment des Feuer-Phänomens unter Abscheidung der Kohle, die sich nun in dem Steine findet, zerstört würde.

Die Stückchen wurden zu Pulver zerrieben, mit vollkommen reinem Alkohol ausgekocht, dieser abfiltrirt und verdunstet. Es blieb eine farblose, weiche, anscheinend krystallinische Masse zurück, die einen schwachen, unbestimmt aromatischen Geruch hatte. In Alkohol war sie wieder löslich und durch Zumischung von Wasser wurde diese Lösung milchig gefällt. In Aether zerging sie zu kleinen Oeltröpfchen, wie wenn sie in einen unlöslichen flüssigen und einen löslichen festen Bestandtheil zerlegt worden wäre. Beim Verdunsten des Aethers blieb letzterer deutlich krystallinisch zurück. Beim Erhitzen an der Luft verflüchtigte sich die Substanz in weissen, schwach aromatisch riechenden Dämpfen. Wurde sie dagegen in einer engen Röhre erhitzt, so schmolz sie sehr leicht und zer-

setzte sich dann bei stärkerer Hitze unter Abscheidung von *schwarzer Kohle* und Entwickelung eines fettähnlichen Geruchs. In kaustischem Natron blieb die Substanz unverändert.

Das mit Alkohol behandelte Steinpulver gab nachher beim Glühen in Sauerstoffgas nur wenig Dampf und nur eine Spur von Sublimat, dagegen einen grossen Tropfen Wasser, so sorgfältig es auch zuvor getrocknet worden war. Das zimmtbraun gewordene Pulver erwärmte sich beim Uebergiessen mit Wasser, denn es enthielt nun eine grosse Menge durch Wasser ausziehbarer schwefelsaurer Magnesia und etwas Nickelsalz, gebildet durch den Schwefel des in dem Steine enthaltenen Schwefeleisens.

---

3) Ueber die Bestandtheile des Meteorsteines von Kakova im Temeser Banate.

Schreiben von **F. Wöhler** an **W. Haidinger.**

Die Analyse des Meteorsteines von Kakova habe ich unter meiner Leitung von Herrn E. P. Harris aus New-York vornehmen lassen, der dieselbe, wie ich fortwährend mich zu überzeugen Gelegenheit hatte, mit so grosser Geschicklichkeit und Gewissenhaftigkeit ausgeführt hat, dass die von ihm erhaltenen Resultate als vollkommen zuverlässig betrachtet werden können.

Die zu dieser Untersuchung angewandten Fragmente, die ich der Güte des Herrn Dr. Hörnes verdanke, bestanden aus einer sehr hellgrauen, feinkörnigen Grundmasse, in der hie und da hellbraune Rostflecken und überall kleine Theilchen von metallischem Eisen zu bemerken waren. Das eine der Stückchen war auf der einen Seite noch mit einer feinrunzeligen Rinde von matter schwarzer Farbe bedeckt und seine Grundmasse war in verschiedenen Richtungen mit feinen Gängen einer schwarzen Substanz durchzogen, als ob feine Spalten oder Sprünge im

Steine mit der geschmolzenen Rindenmasse ausgefüllt worden wären. Herr Harris machte von dem Steine vier Analysen und verwandte dazu über 6 Grm. Es dürfte wohl unnöthig sein, die von ihm erhaltenen speciellen Resultate, die mir vorliegen, hier anzugeben, da die in solchen Fällen angewandten analytischen Methoden bekannt sind. — Zunächst bemühte er sich, so weit diess möglich war, aus dem feingeriebenen Stein vermittelst des Magnetes das metallische Eisen auszuziehen, von dem dann für sich die unten anzugebende Analyse gemacht wurde. Von dem von fast allem metallischen Eisen befreiten Steinpulver wurde eine Analyse durch Aufschliessung mit schmelzendem kohlensauren Kali-Natron, eine zweite durch Aufschliessung mit Flusssäure, eine dritte durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure gemacht, auf welche letztere Weise der Gehalt des Steines an durch Säuren zersetzbaren und dadurch nicht zersetzbaren Silicaten wenigstens annähernd ausgemittelt wurde. Es wurden für 100 Theile Stein folgende Resultate erhalten.

	1. Durch die Analyse mit kohlensaurem Alkali.	2. Mit Flussäure.
Kieselsäure	41,14	41,69
Magnesia	27,06	27,60
Eisenoxydul	24,47	23,95
Thonerde	verloren	2,46
Kalk	0,68	0,81
Manganoxydul	0,47	0,39
Natron	—	1,92
Kali	—	0,56
Graphit	—	0,15
Nickel	—	0,20
Schwefel	—	Spur

Die Kieselsäuremenge in der Analyse 2 ist etwas höher, weil sie hier durch Ergänzung des an 100 fehlenden erhalten wurde, also den bei solchen Analysen unvermeidlichen kleinen Verlust mit einschliesst.

3. Die Analyse mit Salzsäure gab:

Unzersetzte Silicate	43,3
Zersetzte Silicate	56,7

Die 56,7 zersetztes Mineral enthielten:

Kieselsäure	19,5
Magnesia	11,2
Eisenoxydul	24,4
Nickel	0,2
Kalk	0,7
Schwefel	Spur
	56,0.

Das Nickel oder eine entsprechende Menge von Eisen sind diesem durch Säure zersetzbaren Silicat wohl unwesentlich, sie gehören wahrscheinlich zu den Resten von metallischem Eisen, die durch den Magnet unausziehbar waren. Der Sauerstoff der Kieselsäure ist 10,3, der des Eisenoxyduls, der Magnesia und des Kalkes 10,1. Das durch Säure zersetzbare Mineral ist demnach ein an Eisenoxydul sehr reiches, olivinartiges Mineral = $(\dot{Fe}\dot{Mg})_2\dddot{Si}$, wie es als Gemengtheil schon vieler anderer Meteoriten gefunden worden ist.

In der 43,3 durch Salzsäure nicht zersetzbaren Mineralsubstanz wurden gefunden:

		oder in 100 Th.
Kieselsäure	21,74	50,49
Magnesia	15,86	36,84
Kalk	0,81	1,88
Thonerde	2,46	5,71
Natron	1,92	4,45
Kali	0,26	0,59
	43,05	

Es ist klar, dass auch hier, wie bei anderen Meteoriten, diese Zusammensetzung nicht ein einzelnes Mineral, sondern ein Gemenge von mehreren andeutet. Die Quantitäten dieser Bestandtheile entsprechen, wie unser Freund Sartorius v. Waltershausen herausgerechnet hat, genau einem Gemenge von 82,17 p.C. Magnesia-Wollastonit $(\dot{Ca}\dot{Mg})_2\dddot{Si}$, und 17,4 p.C. Anorthit $(\dot{Na}\dot{K})\dddot{Si}_2 + \dddot{Al}\dddot{Si}_2$, mit welcher Annahme freilich der Umstand im Widerspruche steht, dass Wollastonit und Anorthit durch Salzsäure leicht zersetzbar sind.

4. Das mit dem Magnet ausgezogene metallische Eisen enthielt:

Eisen	69,81
Nickel	12,11
Kobalt	0,91
Phosphor	0,08
Kupfer	0,09
Chromeisenstein	0,65
Schwefel	Spur
Anhängendes Silicat	15,67
	99,32

oder in 100 Theilen von dem in diesem Stein enthaltenen Meteoreisen wurde gefunden:

Eisen	82,95
Nickel	14,41
Kobalt	1,08
Phosphor	0,12
Kupfer	0,10
Chromeisenstein	0,76
	99,42

Dass sich der Chromeisenstein in dem metallischen Eisen fand, hat ohne Zweifel darin seinen Grund, dass er zu der magnetischen Art gehört und also durch den Magnet mit ausgezogen wurde.

---

4) Ueber die Bestandtheile des Meteorsteines vom Capland.

Schreiben von **Fr. Wöhler** an **W. Haidinger.**

(Aus den Sitzungsber. der kais. Akadem. der Wissensch. zu Wien vom 3. März 1859.)

Die merkwürdigen Meteorsteine, welche am 13. October 1838 Morgens 9 Uhr unter dem furchtbarsten, in weiter Ferne gehörten Donnergetöse im Bokkeveld, ungefähr 70 engl. Meilen von der Capstadt, niederfielen, haben in ihrer ungewöhnlichen äusseren Beschaffenheit die grösste Aehnlichkeit mit dem am 15. April 1857 bei Kaba in Ungarn gefallenen Steine, dessen Analyse ich im Vorstehenden mitgetheilt habe. Wie dieser haben sie eine fast schwarze Farbe und bestehen aus einer weichen, matten Masse, in der

man nur wenige hellere Punkte bemerkt, indessen keine von den kleinen Kugeln, die in so grosser Menge in dem Kabasteine enthalten sind. Vom Capsteine ist zwar schon 1839 von Faraday eine Analyse mitgetheilt worden*), allein diese giebt keine Rechenschaft von der auffallenden schwarzen Farbe des Steines. Es schien mir daher eine erneuerte Analyse desselben von um so grösserem Interesse zu sein, als sie in Aussicht stellte, auch in diesem Steine Kohle als Ursache der Farbe und damit im Zusammenhange vielleicht auch jene bituminöse Substanz zu finden, durch die der Kabastein so ausgezeichnet ist. Diese Vermuthung hat sich vollkommen bestätigt durch die folgenden Untersuchungen, die Herr Harris auf meinen Wunsch vorgenommen, und zu denen Herr Director Hörnes auf das Bereitwilligste eine kleine Menge des seltenen Materials geliefert hat.

Der Gehalt an bituminöser Substanz gab sich sogleich dadurch zu erkennen, dass ein Stückchen Stein in einer Röhre erhitzt, einen sehr deutlichen bituminösen Geruch entwickelte. Es wurden daher die ganzen zu Gebote stehenden Steinstückchen zerrieben, mit sorgfältig gereinigtem Alkohol ausgekocht und dieser abfiltrirt. Er hatte eine blassgelbe Farbe angenommen und hinterliess beim vorsichtigen Verdunsten eine gelbliche, weiche harz- oder wachsähnliche Substanz, ganz ähnlich der aus dem Kabasteine. Sie war in Alkohol wieder vollständig löslich und wurde durch Wasser wie ein Harz, milchig daraus gefällt. Beim Erhitzen in einer Röhre schmolz sie leicht und zersetzte sich dann unter Abscheidung von schwarzer Kohle und Entwickelung eines stark bituminösen Geruches. Sie näher zu untersuchen, war auch hier wegen der zu kleinen Menge von Material nicht möglich. Aber unzweifelhaft ist es, dass auch diese aus dem Weltraume auf unsere Erde angekommene Meteormasse eine kohlenstoffhaltige Substanz enthält, die nur organischen Ursprungs sein kann.

---

*) *„The London and Edinburgh Philosophical Magazine“. Vol. XIV, p. 368.*

Dass die fast schwarze Farbe des Steines von innig beigemengter amorpher Kohle herrührt, war leicht zu beweisen. An der Luft zum Glühen erhitzt, brannte er sich leicht hellbraun. Durch Behandlung mit Säuren verschwand die schwarze Farbe nicht. In Sauerstoffgas erhitzt, brannte er sich rasch hellbraun unter Bildung von Kohlensäure, deren Menge auf diese Weise bestimmt, und woraus der Kohlengehalt berechnet wurde. Es wurde auch hier die Vorsicht gebraucht, die zugleich gebildete schweflige Säure aus dem Kohlensäuregas wegzunehmen, dadurch, dass dieses durch ein langes, mit Bleisuperoxyd gefülltes Rohr und von hier durch Barytwasser und festes feuchtes Kalihydrat, beide gewogen, geleitet wurde. So wie das Sauerstoffgas, das vollkommen rein war, zu dem schwach glühenden Steinpulver trat, gab sich die Bildung der Kohlensäure durch einen starken Niederschlag im Barytwasser zu erkennen. Auf diese Weise ergab es sich, dass der Stein 1,67 p.C. Kohle enthält, ungerechnet die oben erwähnte Kohlenwasserstoffverbindung, die zuvor durch Alkohol ausgezogen war.

Bei dieser Verbrennung war es auffallend, dass so sehr viel Wasser zum Vorschein kam, obgleich das Steinpulver zuvor längere Zeit bei 100° getrocknet worden war. Zugleich bildete sich ein schwaches krystallinisches Sublimat, das auf Schwefelsäure und eben so deutlich auf Ammoniak reagirte. Es muss vorläufig dahin gestellt bleiben, ob das Wasser und das Ammoniak ursprüngliche Bestandtheile des Steines waren, oder aus dessen Elementen entstanden sind, oder ob der Stein in Folge seines Kohlegehaltes und seiner losen erdigen Beschaffenheit gleich dem Thone, diese Bestandtheile erst später aus der Atmosphäre aufgenommen hat. Auch Faraday fand 6,5 p.C. Wasser in diesem Steine, ohne aber anzugeben, bei welcher Temperatur er ihn getrocknet hatte.

Salzsäure löst aus dem Steine viel Eisenoxydul und Magnesia auf. Man bemerkt dabei eine nur äusserst schwache Wasserstoffgasentwickelung, zum Beweise, dass er nur wenig metallisches Eisen enthalten kann, wie er

denn auch nur sehr schwach auf die Magnetnadel wirkt. Er entwickelt mit der Säure nicht die geringste Menge Schwefelwasserstoff, zum Beweise, dass er den durch die Analyse gefundenen Schwefelgehalt nicht als Einfach-Schwefeleisen und nicht als Magnetkies enthält. Andererseits kann er keinen Schwefelkies, FeS_2, enthalten, weil er beim starken Glühen in einer Glasröhre keine Spur Schwefel giebt. Wird er dagegen an der Luft zum Glühen erhitzt, so bemerkt man sogleich ganz stark den Geruch nach schwefliger Säure. Dieses Verhalten scheint anzuzeigen, dass er den Schwefel in Verbindung mit dem Nickel enthält, allein da die gefundene Schwefelmenge = 3,38 p.C., viel zu gross ist, um mit der gefundenen Nickelmenge = 1,30 p.C., Einfach- oder Zweifach-Schwefelnickel zu bilden, so könnte man vermuthen, dass der Stein eine dem Nickeleisenkies oder dem Magnetkies ungefähr analoge Verbindung enthalte, in welchem letzteren das Einfach-Schwefeleisen durch Schwefelnickel vertreten wäre. Nimmt man eine Verbindung $NiS + Fe_2S_3$ an, so kämen auf 1,3 Nickel 3,14 Schwefel und 2,50 Eisen, und der Stein enthielte dann von dieser Verbindung 6,94 p.C. Die kleine Differenz zwischen dem so berechneten und dem gefundenen Schwefelgehalte wäre daraus erklärbar, dass der Stein eine kleine Menge schwefelsaures Salz enthält. Heisses Wasser zieht in der That etwas schwefelsaure Magnesia aus und auch die Auflösung in Salzsäure reagirt schwach auf Schwefelsäure.

Herr Harris machte von dem Steine drei Analysen, die eine durch Aufschliessung mit kohlensaurem Kali-Natron, die zweite mit Flusssäure, die dritte mit Königswasser, aus welcher letzteren hervorging, dass der Stein nur 5,46 p.C. seines Gewichtes von durch diese Säure nicht zersetzbaren Silicaten enthält. Diese Analysen haben folgende Körper als Bestandtheile dieses Steines ergeben. Um die grosse Aehnlichkeit auch in der Zusammensetzung mit dem Kabasteine anschaulich zu machen, setze ich diese daneben:

	Capland.	Kaba
Kohle	1,67	0,58
Bituminöse Substanz	0,25	nicht bestimmt
Eisen	2,50	2,88
Nickel	1,30	1,37
Schwefel	3,38	1,42
Kieselsäure	30,80	34,24
Eisenoxydul	29,94	27,41
Magnesia	22,20	22,19
Kalk	1,70	0,66
Thonerde	2,05	5,38
Chromoxyd	0,76	0,61
Kali und Natron	1,23	0,30
Manganoxydul	0,97	0,05
Kupfer	0,03	0,01
Kobalt, Phosphor	Spuren	Spuren
	98,78	98,30

Der Gehalt an metallischem Eisen konnte nicht direct stimmt werden, sondern wurde nach der im Vorherhenden angegebenen Voraussetzung berechnet. Die bei r Analyse erhaltene ganze Menge von Eisenoxyd entrach 33,15 p.C. Eisenoxydul, von dem 3,21 abgezogen ıd als 2,50 metallisches Eisen in Rechnung gebracht ırden.

Durch Königswasser wurden aus dem Steine hauptchlich Eisen und Magnesia aufgelöst, mit nur wenig Kalk, ıonerde und Manganoxydul. Nach Abzug der Eisenenge, die als zum Schwefelnickeleisen gehörend angemmen wurde, zeigte es sich, dass der Sauerstoff, der it dem Eisenoxydul und der Magnesia verbunden gesenen Kieselsäure, die 28,22 p.C. betrug, sehr nahe gleich ar dem Sauerstoff dieser Basen, dass also auch hier ieder das durch Säure zersetzbare Mineral ein Magnesiasenoxydul-Silicat von der Formel des Olivins ist = FeO, MgO), SiO_3.

Von dem durch Königswasser nicht zersetzbaren licate, das nur 5,46 p.C. betrug, wurde zwar eine Analyse macht, allein die dazu angewendete Menge war zu klein, n ein zuverlässiges Resultat geben zu können. Zum ist es sehr wahrscheinlich, dass es bei der Behandng des Steines mit Königswasser schon partiell zersetzt orden ist. Es sei daher nur angeführt, dass dieses Silicat Basen Thonerde, Magnesia, Kalk, Manganoxydul, Eisen-

oxydul, Kali und Natron enthielt. Sein Kieselsäuregehalt betrug ungefähr 44 p.C.

Aus dem Vorhergegangenen lässt sich mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass der Meteorit vom Caplande ungefähr aus folgenden Gemengtheilen besteht:

Magnesia-Eisen-Olivin	84,32
Unzersetzbarem Silicat	5,46
Schwefelnickeleisen	6,94
Chromeisenstein	1,11
Kohle	1,67
Bituminöser Substanz	0,25
Phosphor, Kobalt, Kupfer	Spuren
	99,75

XIV.

Notizen.

1) *Ueber die Färbung der Zeugfasern thierischen oder vegetabilischen Ursprungs.*

Von F. Verdeil.

(*Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 25.) p. 961.*)

Wenn man isolirte Fasern von Holz, Seide oder Wolle, welche auf gewöhnliche Weise gefärbt worden sind, unter dem Mikroskop prüft, so sieht man, dass die Substanz der Faser gefärbt ist durch eingedrungenen Farbstoff.

Die Faser ist gleichmässig gefärbt, durchsichtig, es zeigt sich auf ihrer Oberfläche kein unlösliches färbendes Theilchen, sie ist homogen, ohne Poren und Canäle. Die gefärbten Zeuge zeigen in ihren isolirten Fasern dieselben Eigenschaften, nur die mit chromsaurem Bleioxyd oder mit Chromoxyd gefärbten Stoffe machen hiervon eine Ausnahme, sie sind zum Theil durch Ablagerung des Farbstoffes, zum andern Theil mittelst Durchdringung gefärbt. In einigen Ausnahmsfällen ist die schwarz gefärbte Seide durch eine der Faser wenig anhaftende Kruste gefärbt, welche zerbricht und eine mittelst Durchdringung

gefärbte Faser erkennen lässt. Abgesehen von diesen speciellen Fällen sind die gefärbten Zeugfasern stets in Folge von Durchdringung und inniger Vereinigung des Farbstoffes mit der Substanz der Faser gefärbt.

Die in der Praxis angewendeten Methoden zum Färben der Stoffe sind nach der Natur der Gewebe verschieden. Während die Fasern thierischen Ursprungs, Wolle und Seide, die Farbstoffe aus einem Farbebade nehmen, das ein als Beize wirkendes Metallsalz enthält, nimmt die Holzfaser unter denselben Umständen keine Spur von Farbe auf. Damit Baumwolle, Flachs oder Hanf sich so färben, dass ihre Farbe weder durch Waschen mit Wasser noch durch Reiben entfernt werden kann, muss nothwendig der Farbstoff, nachdem er die Substanz der Faser durchdrungen hat, unlöslich gemacht werden. Die Wolle und die Seide scheinen dagegen eine wirkliche Affinität zu den mit Beizen gemischten Farbstoffen zu haben.

In der Absicht, diese Erscheinungen zu erklären, habe ich die Wirkung der Salze von Thonerde, Eisen und Zinn untersucht, welche als Beizen für Wollen- und Seidenstoffe angewendet werden und habe gefunden, dass diese Substanzen thierischen Ursprungs, die Eigenschaft besitzen, eine gewisse Menge Base der Beize, mit welcher man sie in Berührung gebracht hat, zu fixiren.

Diese Eigenschaft haben alle stickstoffhaltigen Substanzen, Albumin, Muskelfaserstoff etc., welche die Gewebe der Thierkörper bilden.

Durch Einäschern der gebeizten Wolle oder Seide erhält man in der Asche entweder Eisen, Thonerde oder Zinn in Form von Oxyd.

Die Menge der auf solche Weise fixirten Base ist sehr gering, genügt jedoch, um in dem Stoffe und im Albumin eine intensive Färbung hervorzubringen, wenn man diese mit einem aufgelösten Farbstoff zusammenbringt, der sich mit dem Oxyd verbinden kann.

Chevreul hat schon gezeigt, dass die Seide bei Berührung mit einer schwachen Lösung von schwefelsaurem Eisen Eisenoxyd aufnimmt, und dass Wolle und Seide Eisenoxyd aufnehmen, wenn sie längere Zeit mit Eisen-

oxydhydrat in Berührung bleiben, während Baumwolle keine Spur davon fixirt.

Die folgenden Zahlen erhielt ich bei Einäscherung gebeizter Zeuge.

	In 100 Theilen.	
Wolle, gebeizt mit Alaun	0,75	Asche.
„ „ do.	0,72	„
„ „ mit schwefelsaurer Thonerde	0,86	„
„ „ „ Alaun und Weinstein	1,12	„
„ „ „ essigsaurem Eisen	0,75	„
„ „ „ Zinnchlorid	1,25	„
Seide, „ „ essigsaurer Thonerde	0,50	„
„ „ „ essigsaurem Eisen	1,00	„
„ „ „ Alaun	0,40	„
Albumin, coagulirt bei Gegenwart von Alaun	1,30	„
„ „ „ „ „ schwefelsaurer Thonerde	3,00	„
Caseïn in Berührung mit Alaun	2,66	„

Holzfaser fixirt unter denselben Umständen keine Spur von der Base der Beize.

Die Asche der erwähnten Stoffe bestand fast vollständig aus dem Oxyd der Beize; Asche von gebeizten Wollenzeugen enthielt 80 p.C. Thonerde.

Die geringe Menge von Oxyd, welche durch gebeizte Wollen- und Seidenstoffe fixirt wird, scheint in keinem Verhältniss zu der intensiven Färbung zu stehen, welche diese Stoffe in Berührung mit einem Farbstoff erlangen, der mit dem fixirten Oxyd eine Verbindung bilden kann. Es zeigt diess, dass die Ursache des Färbungsgrades, welchen die Faser annehmen kann, auch in ihrer physikalischen Constitution zu suchen ist. Die Fasern der Wolle und der Seide sind sehr durchsichtig; die durchsichtigen gefärbten Körper erfordern aber nur eine sehr geringe Menge Farbstoff, um im reflectirten Lichte dunkelgefärbt zu erscheinen. Der nachfolgende Versuch liefert den Beweis, dass die gefärbten Wollen- und Seidenstoffe ihre charakteristische Färbung dieser Ursache verdanken.

Wird Albumin in Wasser, welches Zinnchlorid enthält, durch Erwärmen coagulirt und dann mit Cochenille-Lösung

in Berührung gebracht, so färbt es sich wie ein gebeiztes Zeug; es nimmt durch Austrocknen eine dunkel granatrothe Farbe an. Wenn man die Masse zerreibt, so ändert sich die Farbe, sie wird hellroth und bei fortgesetztem Reiben geht sie endlich in rosafarben über. Prüft man die Masse in ihren verschiedenen Zuständen der Vertheilung unter dem Mikroskop, so findet man, dass die Partikelchen keine andere Veränderung erlitten haben als eine Volumverminderung, sie bleiben immer durchsichtig. Diese Erscheinung zeigt sich bei einem undurchsichtigen gefärbten Körper nicht, selbst durch länger fortgesetztes Reiben tritt keine Aenderung in der Farbe desselben ein.

Diese Durchsichtigkeit der gefärbten Körper erklärt die Färbung der Gewebe, welche den thierischen Körper bilden; die Färbung derselben, von sehr geringen Mengen Blut veranlasst, hängt ohne Zweifel von der Durchsichtigkeit des Fleisches ab.

Ebenso verursacht auch bei den Geweben der Blumenblätter ihre Durchsichtigkeit die intensive Färbung derselben, da die geringe Menge des Farbstoffes, welchen sie enthalten, bei einem undurchsichtigen Körper diese Intensität nicht hervorbringen könnte.

Die Resultate lassen sich in folgenden Schlüssen zusammenfassen:

1) Die Fasern, woraus die gefärbten Stoffe (thierischen und vegetabilischen Ursprungs) bestehen, sind gleichmässig in ihrer Substanz gefärbt; abgesehen von einigen seltenen Ausnahmen ist an ihrer Oberfläche kein unlösliches Partikelchen vorhanden.

2) Die Fasern der Wolle und Seide haben die Eigenschaft, eine gewisse Menge Base des als Beize angewendeten Metallsalzes direct zu fixiren.

3) Die Quantität der vom gebeizten Stoff fixirten Base und folglich die Menge des im gefärbten Stoffe enthaltenen Farbstoffes ist sehr gering. Die Durchsichtigkeit der Faser und ihr Durchmesser haben einen wesentlichen Einfluss auf den Grad der Färbung, welchen sie annehmen kann.

---

2) *Ueber den Arsenikgehalt bituminöser Mineralien.*

Daubrée hat schon früher (s. dies. Journ. LIII, 315) das Vorkommen von Arsenik in den verschiedensten Felsarten, namentlich aber in den fossilen Kohlen nachgewiesen; so ist z. B. der Lignit aus der Tertiärformation von Lobsann (Nieder-Rhein) ausserordentlich reich an Arsenik: gewöhnliche Proben dieses Brennmaterials enthalten 0,002—0,0008 ihres Gewichts Arsenik (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVII.* (*No.* 24.) *p.* 959).

Der sehr stark mit bituminöser Substanz durchdrungene Kalkstein von Lobsann, welcher dort mit Braunkohle abwechselnd vorkommt, bildet den Hauptbestandtheil des zum Bauen dienenden bituminösen Cements. Er wird seit mehreren Jahren ausserdem durch Destillation auf Oele verarbeitet.

In den Röhren, durch welche die Oele aus den Destillationsgefässen abgeleitet werden, scheidet sich in Folge einer allmählichen Condensation ausserhalb des Ofens ein sehr fester Körper ab, der auf der Oberfläche stahlgrau und schwarz gefärbt ist und auf frischem Bruche einen sehr lebhaften Metallglanz zeigt; er hat eine sehr ausgeprägte blättrige Structur und ist auf seiner Oberfläche mit Krystallen bedeckt. Diese Inkrustation, welche die Röhrenwände allmählich gleichmässig überzieht, besteht aus fast reinem Arsenik, gemengt mit Spuren von Kohlenoxyd. Die Krystalle sind die für das Arsenik charakteristischen Rhomboëder.

Die Inkrustation erreicht oft eine Dicke von 2 Centimeter und kann selbst bei mehrmonatlicher Arbeit den Hals der Retorte verstopfen. Das auf solche Weise ausgeschiedene Arsenik scheint wenigstens 0,000001 vom Gewichte des Gesteins auszumachen.

Der bituminöse Kalkstein enthält jedoch noch mehr Arsenik, von dem ein Theil mit den Oelen fortgeht; der Verf. hat aber noch nicht bestimmen können, in welcher Form es in den Kohlenwasserstoffen enthalten ist. Einstweilen mag die Nachweisung des giftigen Stoffes besonders in den zur Beleuchtung angewendeten Oelen genügen.

Den Zustand des Arseniks in dem Kalkstein von Lob-

sann kann man auf die Art nachweisen, dass man aus dem Gestein zuerst das Bitumen und dann den kohlensauren Kalk auszieht; der hierbei bleibende Rückstand, der nicht über 2 p.C. beträgt, ist sehr fein und amorph und zeigt die Reactionen des Arsenikkieses*). Der Kohlenkalkstein von Villé enthält bekanntlich das Arsenik als Arsenikeisen oder Mispickel in deutlich erkennbaren Krystallen.

Dieses Vorkommen von Arsenik in den Schichten von Braunkohle und von bituminösem Kalk beschränkt sich aber nicht nur auf die Gegend von Lobsann, denn es finden sich z. B. 4 Kilometer davon entfernt, bei Kuhbrücke Anhäufungen von Eisenerzen, die durch ihre Lage sehr merkwürdig sind; einige davon liefern ein Eisenoxydhydrat, dessen Gehalt an Arsenik durch einfaches Schmelzen nachgewiesen werden kann. Diese Eisenerzlager befinden sich auf einer Reihe von Gängen, mit denen die Bildung von Bitumen in der Tertiärformation selbst in Zusammenhang steht, wie diess der Verf. auch in früheren Arbeiten dargethan hat**). Es scheint also das Arsenik in diesen Lagern so sehr verschiedener Natur aber gleichzeitigen Ursprungs von denselben Quellen herzustammen.

---

3) *Neue Methode der Bestimmung des Chinins in Chinarinden und Extracten mittelst titrirter Flüssigkeiten* (*Chininometrie*).

Folgende Methode von Glénard und Guillermond (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVII.* (*No.* 21.) *p.* 831) gründet sich auf die Eigenschaft des Aethers aus einer innigen Mischung von Kalk und gepulverter China schnell und vollständig *nur* das Chinin aufzulösen.

Man zieht das Gemisch mit einem bekannten Volumen Aether in einer hermetisch verschlossenen Flasche aus, nimmt eine bestimmte Menge des chininhaltigen Aethers

*) Der Verf. hat nicht untersucht, ob das Arsenik ausserdem auch in dem Bitumen selbst enthalten ist, das man in der Kälte aus dem Gestein auszieht.

**) Man vergleiche *Bullet. de la Soc. Geolog. 1846* und *Ann. des Mines 1850.*

heraus; setzt ihr ein gemessenes Volum titrirter Schwefelsäure zu, so dass das Chinin übersättigt ist und bestimmt die überschüssige Säure durch Titriren; aus der Differenz der angewandten und der durch Titriren gefundenen Menge der Säure ergiebt sich die Menge des Chinins.

Das Verfahren selbst ist folgendes:

1) 10 Grm. der gepulverten China werden mit warmem Wasser angefeuchtet, dann so viel Kalkmilch zugesetzt, dass ein gleichförmiger Teig entsteht, noch 10 Grm. gelöschter Kalk möglichst innig zugemischt und das Gemenge im Wasserbade vollständig getrocknet und fein zerrieben.

2) Dieses Gemisch wird in einer Röhre, dem Digestionsapparat, mit 100 C.C. Aether, der frei von Alkohol und Wasser ist, übergossen, der Apparat sogleich verschlossen und während ½ Stunde öfters umgeschüttelt.

3) Man bringt darauf die ätherische Lösung, sobald sie klar abläuft in die Maassröhre.

4) Alsdann setzt man in einer kleinen Flasche zu 10 C.C. Normalschwefelsäure*) aus der Maassröhre 20 C.C. der ätherischen Lösung und vereinigt die Flüssigkeiten durch Umschütteln der gut verschlossenen Flasche.

5) Zum Inhalt des Kolbens setzt man dann einige Tropfen eines ätherischen Auszugs von Campechenholz und schüttelt um, damit sich der Farbstoff in der wässrigen Schicht auflöst, wodurch diese eine gelbe Farbe annimmt. Die Verf. wenden stets den ätherischen Auszug des Campechenholzes statt der Lakmustinctur an.

6) Nun setzt man vorsichtig so lange titrirtes Ammoniak zu, bis die gelbe Farbe in Rosa übergegangen ist.

7) Man liest dann die Grade von 100 ausgehend ab; die Anzahl der Grade drückt die Anzahl der Grammen Chinin aus, welche in 100 Grm. enthalten sind.

*) Die Normalschwefelsäure enthält im Liter 3,02 Grm. Säure von 66°; 10 C.C. dieser Säure sind immer mehr als hinreichend, das in 20 C.C. ätherischer Flüssigkeit enthaltene Chinin in Bisulfat umzubilden. Die Bürette ist auf die Art getheilt, dass 50 Theile der Säure 0,1 Grm. Chinin entsprechen, oder jeder Grad 0,002 Grm. Chinin. Die ammoniakalische Flüssigkeit ist so zusammengesetzt, dass sie ein ihr gleiches Volum der sauren Flüssigkeit sättigt.

XV.

Ueber die Zersetzung der Schwefelmetalle durch Chlorphosphor

theilte Herr **Magnus** der Berliner Akademie (Monatsber. März 1859) folgende Resultate einer von Hrn. Dr. R. **Weber** angestellten Untersuchung mit:

In einer früheren Mittheilung hat Herr Dr. **Weber** die Einwirkung des fünffach Chlorphosphors auf die Sauerstoffverbindungen beschrieben, und gezeigt, dass sowohl eine grosse Anzahl von einfachen Oxyden, selbst Kieselsäure, geglühte Thonerde, Chromoxyd, als auch die verschiedensten Salze z. B. Schwerspath, phosphorsaure Baryterde, Wolfram bei Rothglühhitze durch die Dämpfe des Chlorphosphors zerlegt werden. Bei diesen Einwirkungen wird ein Theil des Chlors vom Chlorphosphor an das Radical des Oxydes übertragen, während der entsprechende Sauerstoff an die Stelle des Chlors tritt. Als Zersetzungsproducte werden die den Oxyden entsprechenden Chlorverbindungen der Metalle und Phorphoroxychlorid gebildet.

Der Verf. hat sich seitdem mit der Einwirkung des Chlorphosphors auf die Schwefelmetalle beschäftigt, und sich bei diesen Versuchen wieder des in der früheren Mittheilung beschriebenen Apparates bedient. Es wurde das Verhalten einer Anzahl von natürlich vorkommenden und künstlich erhaltenen Schwefelverbindungen untersucht und gefunden, dass die Zersetzung derselben im Allgemeinen leichter als die der Oxyde und auch hier zuweilen unter Feuererscheinung erfolgt.

Schwefelkies, Zinkblende, Schwefelwismuth, Realgar, Grauspiessglanzerz, Bleiglanz werden sehr leicht und vollständig zerlegt. Letzterer zeigt das Glühphänomen sehr schön. Bei der Einwirkung des Chlorphosphors auf den Bleiglanz bildet sich zunächst ein braunroth gefärbtes Product, wohl eine Verbindung von Chlorblei mit Schwefelblei, welches durch längere Einwirkung in reines Chlorblei übergeführt wird. Der Schwefelkies liefert bei der

Zersetzung nur flüchtige Producte, so dass als Rückstand nur eine Spur von Gangart bleibt. Dessgleichen werden Arsenikkies, Speisskobalt, Kobaltspeise, Rothgültigerz leicht zersetzt, letzteres hinterlässt reines Chlorsilber; Bournonit, Fahlerz etc. verhalten sich wie die übrigen Schwefelverbindungen. Die Arsenikmetalle, wie Arsenikeisen, Kupfernickel, werden schwieriger angegriffen.

Bei diesen Zersetzungen werden wieder Chlormetalle und ausserdem ein flüssiges Product gebildet, welches Schwefel, Chlor und Phosphor enthält. Letzteres lässt sich bei der Zerlegung des Bleiglanzes leicht isoliren; es ist eine gelbe ölige Flüssigkeit von stechendem Geruche, schwerer als Wasser, von dem sie sehr langsam unter Abscheidung von Schwefel zersetzt wird. Die Lösung enthält Salzsäure, Phosphorsäure und unterschweflige Säure. Salpetersäure zersetzt die Verbindung und scheidet Schwefel aus, welcher aber noch etwas Chlor enthält, ein Umstand, der die Analyse sehr erschwert.

Der Verf. zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass diese Flüssigkeit zum grössten Theile aus einer Verbindung besteht, welche dem Phosphoroxychlorid analog zusammengesetzt ist. Ein solches hat zuerst Serullas durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf fünffach Chlorphosphor erhalten. Die Abscheidung des überschüssigen Chlorphosphors ist noch nicht vollständig geglückt.

Der bei der Zersetzung der Schwefelverbindungen stattfindende Vorgang hat daher mit dem bei der Zersetzung der Oxyde grosse Aehnlichkeit. Der mit den Metallen verbundene Schwefel tritt nämlich wie der Sauerstoff der Oxyde an den Phosphor, während das Metall mit einem Theile des Chlors vom Chlorphosphor sich vereinigt. Aus der grossen Verwandtschaft des Schwefels zum Phosphor und des Chlors zu den Metallen ist der hier stattfindende Process leicht erklärlich.

Der Verf. hat ferner durch directe Vereinigung von Chlorphosphor mit Schwefelphosphor eine Verbindung erhalten, welche nach der damit vorgenommenen Untersuchung aus PCl_3S_2 besteht; also gleiche Zusammensetzung mit der von Serullas hat, und durch welche die angeführte

Zersetzung der Schwefelmetalle ihre vollständige Bestätigung erhält. Wird nämlich eine entsprechende Menge von fünffach Schwefelphosphor, durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit rothem Phosphor erhalten, mit fünffach Chlorphosphor in einem Glasröhrchen gelinde erhitzt, die gebildete Flüssigkeit nach dem Erkalten von dem nicht gelösten Schwefelphosphor und den ausgeschiedenen Krystallen abgegossen und der Rückstand wieder erwärmt, so wird derselbe fast vollständig in eine ölige Flüssigkeit verwandelt, welche alle Eigenschaften der von Serullas beschriebenen Verbindung zeigt. Reines Chloraluminium wird von derselben nicht geröthet, was die Abwesenheit von halb Chlorschwefel erweist.

Leitet man die Dämpfe von fünffach Chlorphosphor über erhitzten Schwefel, so wird eine Flüssigkeit erhalten, welche Chloraluminium stark röthet und wahrscheinlich ein Gemenge von halb Chlorschwefel mit der oben erwähnten Verbindung ist.

Durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Selenblei hat der Verf. neben Chlorblei eine röthliche selenhaltige Flüssigkeit erhalten, welche mit Wasser unter Abscheidung von Selen sich zersetzt. Die Lösung enthält neben andern Verbindungen auch Selenwasserstoff.

XVI.
Ueber die Oxyde des Cers und die gelben und rothen Sulfate seines Oxydoxyduls.

Von

Rammelsberg.

(Aus d. Berichten der Berl. Akadem. April 1859.)

Die gelben und rothen Salze des Cers, welche von Hisinger und Berzelius für Ceroxydsalze gehalten wurden, sind bis jetzt wenig untersucht worden. Mosan-

der hatte zwar schon nach seiner Entdeckung des Lanthans und Didyms ein Ceroxydoxydul angenommen, Andere aber glaubten reines Ceroxyd dargestellt zu haben, wie denn namentlich Hermann jene gefärbten Salze geradezu für Ceroxydverbindungen hielt, sie analysirte, die Oxydationsstufe des Cers, welche ihre Basis bildet, jedoch nicht weiter prüfte. Erst Marignac hat ihre wahre Natur als Doppelsalze von Ceroxyd und Oxydul erkannt, ihre Zusammensetzung jedoch kaum untersucht. Das Atomgewicht des Cers ist von Beringer, Hermann und neuerlich von Jegel nahe übereinstimmend zu 575—576 bestimmt worden. Marignac hatte 591, Kjerulf, in Folge unrichtiger Arbeit, 727 angegeben. Meine eigenen Versuche ergeben in naher Uebereinstimmung mit den zuvor genannten fast 576, so dass es am passendsten scheint, die Zahl 576 (46, wenn H = 1) als Atomgewicht des Cers zu betrachten.

Cer lässt sich von Lanthan und Didym vollständig befreien, wenn man nach dem Verfahren von Hermann basisch-schwefelsaures Ceroxydoxydul durch Wasser fällt, und aus diesem Niederschlage alle übrigen Verbindungen darstellt.

Ceroxydul, $\dot{\mathrm{Ce}}$, erhält man durch Erhitzen von kohlensaurem oder oxalsaurem Ceroxydul in einem Strom von ganz luftfreiem Wasserstoffgas. Es ist ein graublaues Pulver, welches sich an der Luft sogleich unter starker Erhitzung in gelblichweisses Oxydoxydul verwandelt. Sein Hydrat ist weiss, färbt sich aber an der Luft gelb, und verwandelt sich in ein Gemenge von kohlensaurem Ceroxydul und von Ceroxydoxydulhydrat.

Ceroxydoxydul, $\dot{\mathrm{Ce}}\dddot{\overline{\mathrm{Ce}}}$, wird durch Glühen von kohlensaurem, oxalsaurem oder salpetersaurem Ceroxydul erhalten. Es ist gelblichweiss mit einem Stich ins Röthliche, färbt sich in der Hitze vorübergehend gelb und löst sich nur in ziemlich concentrirter Schwefelsäure zu einer gelbrothen Flüssigkeit auf. In Wasserstoffgas wird es zu Oxydul reducirt. Aber weder durch Erhitzen in Sauerstoff, noch durch Schmelzen mit chlorsaurem Kali oder Kalihydrat kann es höher oxydirt werden. Sein Hydrat, welches

3 At. Wasser enthält, entsteht durch Einleiten von Chlor in eine Auflösung von Kalihydrat, in welcher Ceroxydulhydrat vertheilt ist.

Aus der gelbrothen Auflösung des Ceroxydoxyduls in Schwefelsäure erhält man zwei Salze:

A. Ein *braunrothes oder gelbrothes*, in sechsgliedrigen Krystallen (a : c = 0,4231 : 1) nach der Formel $(3\dot{Ce}\dddot{S} + \dddot{\overline{Ce}}\dddot{S}_3) + 18$ aq. zusammengesetzt. Es zersetzt sich in Wasser unter Abscheidung eines schwefelgelben basischen Salzes, giebt mit Kalihydrat einen röthlichgrauen Niederschlag, $3\dot{Ce} + \dddot{\overline{Ce}}$, der sich an der Luft gelb färbt und in $\dot{Ce}\dddot{\overline{Ce}}$ verwandelt, aber auch etwas Kohlensäure anzieht.

B. Ein *gelbes* undeutlich krystallinisches Salz, welches nur $\frac{1}{3}$ so viel schwefelsaures Ceroxydul enthält, $(\dot{Ce}\dddot{S} + \dddot{\overline{Ce}}\dddot{S}_3) + 8$ aq., und sich gegen Wasser wie A. verhält.

Basisch-schwefelsaures Ceroxydoxydul entsteht aus den beiden oben erwähnten durch Zersetzung in Wasser. Es ist ein hellgelber Niederschlag (von Mosander entdeckt, von Hermann zur Darstellung der reinen Cersalze angewandt, von ihm und von Marignac untersucht). Es besteht aus 2 At. Ceroxydoxydul, 3 At. Schwefelsäure und 6 At. Wasser, was man durch $(2\dot{Ce}\dddot{S} + \dddot{\overline{Ce}}_2\dddot{S}) + 6$ aq. oder weniger gut durch $(\dot{Ce}_2\dddot{S} + 2\dddot{\overline{Ce}}\dddot{S}) + 6$ aq. ausdrücken kann.

In strenger Glühhitze hinterlassen diese drei Salze reines Ceroxydoxydul.

Wird eine Auflösung des *schwefelsauren Ceroxydoxyduls* (A.) mit einer solchen von *schwefelsaurem Kali* vermischt, so entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag. Allein je nach der Menge der Salze, der Temperatur und Concentration entstehen Fällungen, aus denen von 36—27 p.C. Ceroxydoxydul, und von 17—24 p.C. Kali erhalten werden. Es sind offenbar häufig Gemenge von mindestens zwei Verbindungen. Ich glaube aus meinen Analysen schliessen zu dürfen, dass die kaliärmste, cerreichste Fällung auf 1 At. des Cersalzes 3 At. schwefelsaures Kali und 6 At. Wasser enthält, und dass die kalireichsten eine solche Verbindung mit der doppelten Menge, d. h. mit 6 At. schwefelsaurem

Kali, enthalten, wiewohl letztere nur mit der ersten gemengt erhalten wurde. Zugleich scheint es mir, dass man diese Niederschläge wohl besser als isomorphe Mischungen zweier Doppelsalze betrachtet, d. h. die Verbindung mit 3 At. schwefelsaurem Kali,

$$3\dot{K}\dddot{S} + (3\dot{Ce}\dddot{S} + \dddot{\bar{C}e}\dddot{S}_3) + 6\ \text{aq.}$$

als

$$\left(6\begin{matrix}\frac{1}{2}\dot{K}\\ \frac{1}{2}\dot{Ce}\end{matrix}\right\}\dddot{S} + \dddot{\bar{C}e}\dddot{S}_3) + 6\ \text{aq.},$$

und die andere

$$6\dot{K}\dddot{S} + (3\dot{Ce}\dddot{S} + \dddot{\bar{C}e}\dddot{S}_3) + 6\ \text{aq.}$$

als

$$\left(9\begin{matrix}\frac{2}{3}\dot{K}\\ \frac{1}{3}\dot{Ce}\end{matrix}\right\}\dddot{S} + \dddot{\bar{C}e}\dddot{S}_3) + 6\ \text{aq.}$$

Schwefelsaures Ceroxydoxydul-Ammoniak entsteht in gleicher Art. Aber neben dem krystallinisch-körnigen Niederschlage, dessen Zusammensetzung der Formel

$$4\dot{Am}\dddot{S} + (2\dot{Ce}\dddot{S} + \dddot{\bar{C}e}\dddot{S}_3) + 4\ \text{aq.}$$

oder

$$\left(6\begin{matrix}\frac{2}{3}\dot{Am}\\ \frac{1}{3}\dot{Ce}\end{matrix}\right\}\dddot{S} + \dddot{\bar{C}e}\dddot{S}_3) + 4\ \text{aq.}$$

entspricht, bilden sich sehr schöne grosse orangerothe Krystalle, welche nach den Messungen von Schabus und von mir zwei- und eingliedrig sind (a : b : c = 0,8144 : 1 : 0,6877; Winkel der schiefen Axen = 83° 29'). Sie sind sehr vollkommen spaltbar und trichromatisch. In Wasser lösen sie sich leicht auf. Ihre Zusammensetzung ist

$$9\dot{Am}\dddot{S} + (\dot{Ce}\dddot{S} + 2\dddot{\bar{C}e}\dddot{S}_3) + 12\ \text{aq.},$$

oder wohl besser

$$\left(5\begin{matrix}\frac{9}{10}\dot{Am}\\ \frac{1}{10}\dot{Ce}\end{matrix}\right\}\dddot{S} + \dddot{\bar{C}e}\dddot{S}_3) + 6\ \text{aq.}$$

Beim Glühen geben sie reines Ceroxydoxydul.

Eine Reihe von Analysen hat mir für den *Cerit* die Formel

$$\left.\begin{matrix}\dot{Ce}, \dot{La}, \dot{Di} \\ \dot{Ca} \\ \dot{Fe}\end{matrix}\right\}_2 \ddot{Si} + aq.$$

gegeben. Zersetzt man ihn durch Chlorwasserstoffsäure, so enthält die Kieselsäure noch eine grosse Menge jener Basen, und, was bemerkenswerth ist, es steht in diesem Theil das Lanthan- und Didymoxyd in einem viel grösseren Verhältniss zum Ceroxydul als in der chlorwasserstoffsauren Auflösung.

XVII.

Ueber den Magnoferrit vom Vesuv und die Bildung des Magneteisens und ähnlicher Verbindungen durch Sublimation.

Von

Rammelsberg.

(Aus den Berichten der Berl. Akadem. April 1859.)

In einer am 15. Juli v. J. der Akademie vorgetragenen Abhandlung habe ich angeführt, dass die bisher für Eisenglanz gehaltenen regulären Oktaëder aus den Fumarolen der Eruption des Vesuvs vom Jahre 1855 eine Verbindung von Magnesia und Eisenoxyd sind, und neben Eisenglanz sich auch zu andern Zeiten dort gebildet haben. Als ich Anfangs September v. J. in Herrn Ehrenberg's Gesellschaft den Vesuv besuchte, waren ausser zahlreichen kleinen Lavaströmen auch mehrere Fumarolen von hoher Temperatur in Thätigkeit, allein es liess sich keine Spur von Eisenglanz, wohl aber Kochsalz an ihnen wahrnehmen, was auch mit den Erfahrungen der Herren Guiscardi und Palmieri übereinstimmt. Dagegen theilte mir Herr Scacchi eine grössere Quantität jener Krystalle mit, welche ich seitdem zur Wiederholung meiner älteren Versuche benutzt habe. Eine fractionirte Behandlung des

Pulvers unter Wasser mit dem Magnet gab das Resultat, dass die einzelnen Portionen unter sich sowohl wie mit den früher untersuchten nahe dasselbe Verhältniss der Bestandtheile liefern, d. h. 14—16 p.C. Magnesia. Das niedrigste spec. Gew. = 4,568 ergab die erste Portion.

Diese Constanz der Mischung macht es sehr wahrscheinlich, dass die Krystalle eigentlich $\dot{M}g\dddot{\bar{F}}e$ seien (20$\dot{M}$g und 80$\dddot{\bar{F}}$e), und ich halte an der früher ausgesprochenen Ansicht fest, dass sie aus $\dot{M}g_3\dddot{\bar{F}}e_4$ bestehen, und dass überhaupt Verbindungen $\dot{R}_m\dddot{\bar{R}}_n$ isomorph seien, eine Ansicht, welche durch meine Versuche am *Franklinit* eine wesentliche Stütze erhält, insofern in diesem zur Spinellgruppe gehörigen Mineral, welches aus den Oxyden von Eisen, Mangan und Zink besteht, 5 At. der Metalle gegen 6 At. Sauerstoff enthalten sind, wonach es $\dot{R}_3\dddot{\bar{R}}$ ist*).

Bekanntlich erhält man durch Zusammenschmelzen von Eisenvitriol und Kochsalz Eisenoxyd. Hält man den Zutritt der Luft ab, und behandelt die Masse unter Wasser mit dem Magnet, so folgt demselben ein Theil in Form eines schwarzen Pulvers, welches grossentheils *Magneteisen* ist.

Erhitzt man Eisenchlorür zum Glühen und leitet Wasserdämpfe und Luft darüber, so entsteht ein schwarzes Sublimat, welches reines $\dot{F}e\dddot{\bar{F}}e$ ist

Unterwirft man ein Gemenge von Eisenchlorür und Chlormagnesium dieser Operation, so erhält man ein Sublimat von gleichem Aussehen, welches immer nahe dieselbe Zusammensetzung hat, nämlich 16—18 p.C. Magnesia, 13—14 Eisenoxydul, 67—69 Eisenoxyd, und sehr wohl als eine Verbindung $\dot{R}_3\dddot{\bar{F}}e_2$ betrachtet werden kann.

Hieraus folgt, dass Magneteisen und überhaupt Verbindungen $\dot{R}_m\dddot{\bar{R}}_n$ auf gleiche Art wie Eisenoxyd als Sublimate entstehen können, und in dieser Weise hat sich offenbar die oktaëdrische Verbindung am Vesuv erzeugt, für welche ich den Namen *Magnoferrit* in Vorschlag zu bringen mir erlaube.

---

*) Speciell $\left.\begin{matrix}\dot{F}e\\ \dot{Z}n\end{matrix}\right\}_3 \left\{\begin{matrix}\dddot{\bar{F}}e\\ \dddot{\bar{M}}n\end{matrix}\right.$

XVIII.
Chemische Notizen.

Von

Dr. **Julius Löwe.**

I. Ueber die quantitative Bestimmung des Silbers, Bleis, Quecksilbers, Wismuths und Cadmiums in Form von Schwefelmetallen.

Die quantitative Bestimmung genannter fünf Metalle in Form von Schwefelverbindungen ist mit der Schwierigkeit verbunden, dass dieselben sich fast nie rein, d. h. ohne beigemengten freien Schwefel durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas aus angesäuerten Lösungen erhalten lassen. Man muss daher das zuerst gebildete Schwefelmetall wieder oxydiren, um für die Bestimmung eine andere Form zu wählen, und die Menge des Silbers aus der oxydirten Lösung etwa als Chlorsilber, die des Bleies als schwefelsaures Bleioxyd, die des Cadmiums als kohlensaures Salz resp. Oxyd u. s. w. ermitteln. Ich habe in dem bekannten Verhalten der in Wasser löslichen schwefligsauren Salze, resp. des schwefligsauren Natrons, Schwefel unter Bildung von unterschwefligsaurem Natron aufzulösen das Mittel gesucht, um eines der im Anfange genannten Schwefelmetalle von dem ihm stets bei der Fällung beigemengten Schwefel zu trennen, die Fehlerquelle auf diese Art möglichst verschwindend klein zu machen und somit die Bestimmung des Metalles in Form von Sulphid direct treffen zu können. Man operirt dabei auf folgende Art. Das durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas völlig ausgeschiedene Schwefelmetall sammelt man auf einem Filtrum, das man erst mit Salzsäure und Wasser ausgewaschen, dann bei 105° C. im Luftbade völlig getrocknet und darauf zwischen zwei gut schliessenden Uhrgläsern oder in einem verschlossenen Röhrchen genau gewogen hat. Die Schwefelverbindung wird so lange auf dem Filter mit ausgekochtem destillirten Wasser ausgewaschen, bis ein Tropfen des ablaufenden Filtrates ein Streifchen blauen Lakmuspapiers nicht mehr röthet. Ist

dieses geschehen, so spritzt man den Inhalt des Filters mit Vorsicht in eine Porcellanschale und erwärmt einige Zeit das Schwefelmetall 1—2 Mal mit einer mässig starken Lösung von reinem schwefligsauren Natron. Ein kleiner Zusatz von unterschwefligsaurem Natron zu der schwefligsauren Natronlösung erwies sich nicht ohne Vortheil, vielmehr wollte es scheinen, als ob die Aufnahme des freien Schwefels beschleunigt und die fortgesetzte Bildung von unterschwefligsaurem Salz dadurch begünstigt würde. Nach beendeter Operation sammelt man das so gereinigte Schwefelmetall wieder auf dem ersten Filtrum von bekanntem Gewichte, wäscht aus, trocknet wieder bei 105° C. im Luftbade und wiegt zwischen den Uhrgläsern das Filtrum sammt seinem Inhalte. Durch Abzug der ersten von der zweiten Wägung ergiebt sich die Menge des reinen Schwefelmetalles, aus welchem das Gewicht des Metalls zu berechnen ist.

Versuche.

0,5362 Grm. reines metallisches Silber, aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd durch galvanisches Kupfer gefällt, wurden in einigen Tropfen Salpetersäure in einer Porcellanschale gelöst, darauf im Wasserbade bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit destillirtem Wasser aufgenommen, darauf durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt und dann das Schwefelmetall, wie mitgetheilt, behandelt. Es wurde gefunden:

AgS = 0,6152.
Ag = 0,5358.
p.C. = 99,925.

Es wurden ferner 0,700 Grm. zweimal umkrystallisirtes salpetersaures Bleioxyd = 0,4382 Grm. metallischem Blei in 200 C.C. destillirtem Wasser gelöst und darauf ebenfalls das Blei als Schwefelblei durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas gefällt. Es wurde gefunden:

PbS = 0,5050.
Pb = 0,4374.
p.C. = 62,486.

Ferner wurden 0,6210 reines Quecksilberchlorid, enthaltend = 0,4585 metallisches Quecksilber, in gelinder

Wärme in einer grösseren Menge von Wasser aufgelöst; zu dieser Lösung wurden einige Tropfen einer mässig starken Eisenchloridlösung gegeben und die Mischung durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Es wurden gefunden:

HgS = 0,5320.
Hg = 0,4587.
p.C. = 73,859.

Ferner wurde genommen 0,825 reines Wismuthoxyd enthaltend = 0,7394 metallisches Wismuth und dieses in Salpetersäure gelöst, im Wasserbade die saure Lösung darauf soweit abgedampft, bis der Ueberschuss der Säure entwichen, alsdann der hier gebliebene Rückstand mit so viel destillirtem Wasser aufgenommen, als dieses ohne Trübung der Lösung geschehen konnte. Es wurde nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas aus dieser Lösung erhalten:

BiS = 0,9100.
Bi = 0,7394.
p.C. = 89,625.

Ferner wurden 0,600 reines Cadmiumoxyd, enthaltend = 0,5247 metallisches Cadmium in Salpetersäure gelöst, der grössere Ueberschuss der Säure im Wasserbade verdampft, der Rückstand mit 400 C.C. destillirtem Wasser aufgenommen und die Lösung durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Es wurde gefunden:

CdS = 0,6755.
Cd = 0,5254.
p.C. = 87,567.

II. Ueber die quantitative Trennung des schwefelsauren Bleioxydes von schwefelsaurem Baryt.

Das Verhalten des schwefelsauren Bleioxyds zu einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron, von welcher es vollständig gelöst wird, (dies. Journ. LXXIV, 348) giebt ein Mittel an die Hand, das schwefelsaure Bleioxyd auch quantitativ vollständig von dem schwefelsauren Baryt zu trennen. Man versetzt zu diesem Zwecke die gut ausgewaschenen in Wasser und verdünnten Säuren so

gut wie unlöslichen Salze mit einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron und erwärmt ganz gelinde auf ungefähr 15—20° C. Eine höhere Temperatur darf desshalb bei der Auflösung des schwefelsauren Bleioxyds nicht angewandt werden, weil dadurch leicht etwas Schwefelblei sich bilden kann, welches dann als unlöslich in der unterschwefligsauren Natronlösung dem ebenfalls unlöslichen schwefelsauren Baryt sich beimischt und natürlich dessen Gewicht zu hoch angiebt. Ferner ist dabei zu beachten, dass man nicht wohl die Krystalle des unterschwefligsauren Natrons in dem in reinem Wasser suspendirten Niederschlage beider Salze direct auflöst, insofern das unterschwefligsaure Natron bekanntlich beim Aufbewahren leicht etwas Schwefel absetzt, welches dann ebenfalls eine theilweise Bildung von Schwefelblei veranlassen würde, wesshalb es also rathsam erscheint, in diesen und ähnlichen Fällen eine filtrirte Auflösung von unterschwefligsaurem Natron in Anwendung zu bringen. — Man filtrirt darauf, sammelt den unlöslich gebliebenen schwefelsauren Baryt auf einem Filter von bekanntem Aschengehalte, wäscht mit destillirtem Wasser gut aus, trocknet und glüht. Es wurde zur Prüfung genommen:

$$PbO, SO_3 = 0{,}8321$$
$$BaO, SO_3 = 1{,}200.$$

Es wurde gefunden:

$$BaO, SO_3 = 1{,}1980.$$

In dem Filtrate kann man das gelöste schwefelsaure Bleioxyd entweder als Schwefelblei oder als schwefelsaures Bleioxyd nach Zusatz einer Säure oder endlich als chromsaures Bleioxyd bestimmen. Bei letzterer Bestimmung ist jedoch nothwendig, dass man zur Fällung des Oxydes sich des neutralen gelben Alkalisalzes bedient, insofern das saure rothe Salz durch seine saure Reaction eine Zersetzung des unterschwefligsauren Natrons bewirkt, unter Abscheidung von Schwefel und so die Bildung von Schwefelblei veranlasst, so, dass der anfangs durch dieses letztere Salz erzeugte gelbe Niederschlag sich sogleich bräunlich oder schwärzlich färbt. Ferner muss natürlich die Behandlung der beiden schwefelsauren Salze mit unter-

schwefligsaurem Natron so oft wiederholt werden, bis man über dessen völlige Aufnahme in der Natronsalzauflösung sicher, wozu gerade die Bestimmung des Bleis im Filtrate als Schwefelblei oder chromsaures Bleioxyd den besten Anhaltspunkt liefert.

III. Ueber die quantitative Trennung des Eisenoxydes vom Kupferoxyde mittelst Ammoniakflüssigkeit.

Das gelöste Eisenoxyd lässt sich bekanntlich von dem gelösten Kupferoxyde mittelst Ammoniakflüssigkeit nicht genau trennen, insofern das durch das Aetzammoniak niederfallende gallertartige Eisenoxyd eine nicht unerhebliche Menge Kupferoxyd fest gebunden enthält. Selbst wenn man nach völligem Auswaschen des Eisenoxydniederschlages von der ammoniakalischen Kupferoxydlösung, die Eisenoxydfällung von Neuem mit Ammoniakflüssigkeit und Wasser behandelt, bleiben immer noch einige Procente Kupferoxyd dem Eisenoxyde anhängen. Nach mehreren Versuchen, zu welchen zwischen 0,5 — 1 Grm. Eisenoxyd genommen wurden, ergab sich das Gewicht des Eisenoxydes zwischen 2 — 3 p.C. zu hoch, obschon beim wiederholten Aussüssen des letzteren mittelst Ammoniakflüssigkeit und Wasser beide Flüssigkeiten völlig farblos von dem Eisenoxydniederschlage abliefen und sich kein Kupfergehalt in ihnen durch Reagentien nachweisen liess. — Löst man jedoch den durch Ammoniak entstandenen und völlig ausgewaschenen Niederschlag von Neuem in Salzsäure und fällt nochmals mit Ammoniakflüssigkeit, so kann durch diese erneute Operation das Kupferoxyd vollständig von dem Eisenoxydpräcipitate entfernt und die Menge des letzteren genau erhalten werden. Man sieht bei Wiederholung der Fällung des Eisenniederschlages stets, dass die über demselben stehende ammoniakalische Lösung je nach der Menge des Kupferoxydes mehr oder weniger stark blau gefärbt ist. Bei der Ausführung selbst verfährt man am besten auf folgende Weise: Die Lösung beider Oxyde versetzt man in einem Becherglase mit einem grösseren Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit, rührt die Flüssig-

keit sammt dem suspendirten Eisenoxydniederschlage mittelst des Glasstabes gut durch und lässt endlich ruhig absetzen. Darauf filtrirt man zuerst die klare dunkelblaue ammoniakalische Kupferlösung durch ein Filter von bekanntem Aschengehalte und sammelt zuletzt auch auf diesem den Niederschlag. Man süsst letzteren so lange mit heissem Wasser aus, als ein Pröbchen des angesäuerten Filtrates durch Ferrocyankalium eine Reactionserscheinung von Ferrocyankupfer erkennen lässt. Ist dann das Auswaschen des Niederschlages beendet, so spritzt man letzteren mit Hülfe der Spritzflasche in eine geräumige Porcellanschale und löst ihn daselbst unter gelindem Erwärmen in verdünnter reiner Salzsäure. Darauf lässt man die Flüssigkeit sich abkühlen und versetzt sie nach dieser Zeit unter Umrühren nochmals mit einem Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit. Hat die Flüssigkeit sich nach einigen Minuten geklärt, so filtrirt man wieder zuerst die blaue Lösung und sammelt dann erst den Eisenoxydniederschlag auf dem Filter, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet und glüht ihn. Bei einer Lösung eines Eisenoxyd- mit einem Kupferoxydsalze, in welcher die Menge des ersteren zu der des letzteren wie 2 : 1 stand, war eine einmalige Lösung des mit Ammoniak zuerst entstandenen Niederschlages in Salzsäure ausreichend, um das Kupferoxyd vollständig dem Eisenoxyde zu entziehen. — Soll auch die Menge des Kupferoxydes hier quantitativ ermittelt werden, so sammelt man die nach genannter Operation erhaltenen, von Kupfer blaugefärbten ammoniakalischen Filtrate in einem geräumigen Becherglase, entleert den Inhalt nach Beendigung des Auswaschens in eine geräumige Porcellanschale und dampft den Ammoniaküberschuss im Wasserbade ab. Nach Entfernung desselben säuert man die Lösung durch Salzsäure an und fällt das Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Form von Schwefelkupfer, aus welch letzterem darauf nach dem Auswaschen, Oxydiren mittelst starker Salpetersäure etc. das Kupfer als Oxyd zu ermitteln ist. Zur Prüfung wurde genommen : 1 Grm. zweimal umkrystallisirter oxydfreier Eisenvitriol enthaltend = 0,2590 Eisenoxydul und 0,523

reiner wasserhaltiger Kupfervitriol, enthaltend = 0,1666 Kupferoxyd. Beide wurden in destillirtem Wasser gelöst und die Lösung unter Erhitzen in kleinen Antheilen mit einer Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure versetzt, bis die Flüssigkeit deutlich Chlorgeruch zeigte und so das Eisenoxydul vollständig in Oxyd übergeführt war. Darauf wurde im Wasserbade noch einige Zeit erwärmt und nach dem Erkalten der Lösung das Ganze mit einem grösseren Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit versetzt und weiter verfahren, wie bereits vorstehend mitgetheilt ist. Es wurde gefunden:

FeO = 0,2588.
p.C. = 25,880.
CuO = 0,1663.
p.C. = 31,799.

XIX.

Ueber die Beryllerde.

Als einen Beitrag zur Kenntniss der Beryllsalze und des Atomgewichts der Beryllerde hat G. Scheffer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 144) die Phosphate untersucht.

Die zu diesen Versuchen erforderliche Beryllerde hat der Verf. nach einer andern Methode als Weeren (s. dies. Journ. LXII, 301) und Debray (*Ann. de Chim. et Phys.* (3) *XLIV*, 5) dargestellt, weil beide ungenügende Resultate lieferten. Erstere veranlasste einen beträchtlichen Verlust an Beryllerde, weil viel davon bei der Thonerde zurückblieb, letztere, weil beim Kochen mit Salmiaklösung ausser Kalk auch Beryllerde gelöst wurde. Der Verf. schloss daher den Beryll auf, indem er ihn mit 1$\frac{6}{7}$ Th. Flussspath mengte und mit 2$\frac{4}{7}$ Th. englischer Schwefelsäure bei 100—200° C. digerirte, und zwar entweder in einer Bleischale oder bei Verringerung der Flussspathmenge in einer Porcellanschale. Die Masse wurde dann in einem

Tiegel nahe zur Rothgluth erhitzt und in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst. Aus der Lösung entfernte man die grössere Menge Thonerde durch Zusatz von angemessenen Mengen schwefelsauren Ammoniaks und Kalis als Alaun und fällte aus dem Filtrat den Rest der Thonerde durch Zink (wie Debray vorschlug) als basisches Sulfat. Die Lösung, welche nun viel Zink neben der basich schwefelsauren Beryllerde enthielt, wurde mit 1,4 Th. schwefelsauren Kalis auf je 1 Th. gelösten Zinks vermischt, das Doppelsulfat auskrystallisirt und der Rest als Schwefelzink gefällt, nachdem vorher die Lösung mit überschüssigem essigsauren Natron versetzt war. Aus dem Filtrat vom Schwefelzink schlug man nach Neutralisirung mit Ammoniak die Beryllerde mittelst Schwefelammonium nieder. Auf diese Art wurden 11,5—12 p.C. reine Beryllerde aus gemeinem Beryll gewonnen.

Die nachgenannten Phosphate wurden aus salpetersaurer Beryllerde dargestellt, die zuletzt bis 120—150° C erhitzt war.

1) Wenn die Lösung der salpetersauren Beryllerde mit gewöhnlichem phosphorsauren Natron vermischt wird, so scheidet sich ein amorphes Pulver aus. Dieses hat, über Chlorcalcium getrocknet, folgende procentige Zusammensetzung, entsprechend der Formel $(\dot{B}e_2\dot{H})\dddot{\bar{P}} + 6\dot{H}$.

		Berechnet.
Beryllerde	15,655	15,871
Phosphorsäure	44,588	44,576
Wasser	39,568	39,553
	99,811	

Dieses Salz verliert bei 100° 4 Atome Wasser.

2) Wird salpetersaure Beryllerde zuvor mit Chorammonium und dann mit Natronphosphat versetzt, so scheidet sich ein krystallinisch körniger Niederschlag aus, der, über Chlorcalcium getrocknet, aus $(\dot{B}e, \dot{N}a, N\dot{H}_4)\dddot{\bar{P}} + 7\dot{H}$ besteht, in 100 Th. aus:

Beryllerde	6,220
Phosphorsäure	34,873
Ammoniak	12,779
Natron	15,194
Wasser	30,816
	99,882

3) Bei den Versuchen, ein saures Beryllerdephosphat darzustellen, erhielt der Verf. durch Auflösen des neutralen Salzes (No. 1.) in Phosphorsäure und Zusatz von Weingeist einen gummiartigen Niederschlag, der bei 100° C. getrocknet aus $\dot{B}e_5\dddot{\dot{P}}_2\dot{H}_8$ bestand, welche Formel der Verf. als ein Doppelsalz von saurem und neutralem Salz ausdrückt: $(\dot{B}e_2\dot{H})\dddot{\dot{P}} + 3.[(\dot{B}e\dot{H}_2)\dddot{\dot{P}}] + \dot{H}$, in 100 Th.

Beryllerde	23,095
Phosphorsäure	50,926
Wasser	25,754
	99,775

Durch Wasser zerlegt sich dieses Salz in eine saure beryllerdehaltige Flüssigkeit und einen beryllerdehaltigen unlöslichen Niederschlag.

4) Wenn das Salz No. 1. in Salpetersäure gelöst oder dessen Lösung in Phosphorsäure mit salpetersaurer Beryllerde eingedampft wird, so scheiden sich Krystalle aus, die Beryllerde, Phosphorsäure, Salpetersäure und Wasser enthalten, sich völlig in Wasser lösen, aber beim Eindampfen der Lösung sich grösstentheils zersetzen. Eine zur Analyse hinlängliche Menge derselben konnte nicht erhalten werden.

5) Wird salpetersaure Beryllerde mit pyrophosphorsaurem Natron gefällt, so besteht der dabei entstandene pulverige Niederschlag aus $\dot{B}e_2{}^b\dddot{\dot{P}} + 5\dot{H}$, in 100 Th. aus:

Beryllerde	17,894
Phosphorsäure	50,254
Wasser	31,842

In der Zusammensetzung vorgenannter Verbindungen sieht der Verf. einen wesentlichen Grund, der Beryllerde die Formel $\dot{B}e$ und das Atomgewicht 12,64 beizulegen, da die alte Formel $\dddot{\overline{B}}e$ mit dem Aeq. 37,92 zu weit verwickelteren Formeln jener Salze führt. Im letztern Fall müsste man für das Salz No. 1. die Formel $\dddot{\overline{B}}e_2\dddot{\dot{P}}_3 + 21\dot{H}$, für das No. 2. $(\dddot{\overline{B}}e\dot{N}a_3(N\dot{H}_4)_3)\dddot{\dot{P}}_3 + 21\dot{H}$, für das No. 3. $\dddot{\overline{B}}e_5\dddot{\dot{P}}_6 + 24\dot{H}$, für das No. 5. $\dddot{\overline{B}}e_2{}^b\dddot{\dot{P}}_3 + 15\ \dot{H}$ annehmen.

Das Verfahren bei der Analyse der vom Verf. untersuchten Salze war Folgendes: Die Phosphorsäure wurde

theils durch Zinn nach Reynoso, theils durch Eisenchlorid und essigsaures Natron abgeschieden, die Beryllerde aus der von Phosphorsäure befreiten Flüssigkeit mittelst Schwefelammonium gefällt.

XX.

Die Mineralquellen von Tarasp und Schuls in Graubündten.

Die genannten Heilquellen lassen sich nach Dr. A. v. Planta in drei Classen theilen: Natronsäuerlinge (sogen. Salzwasser), Eisensäuerlinge (sogen. Sauerwasser) und Schwefelwasser. Sie entspringen sämmtlich im Umkreis einer Stunde und sind theilweis schon früher analysirt. Die Resultate der neuen Analysen des Verf. (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 157) theilen wir am Ende dieser Mittheilung in tabellarischer Uebersicht mit.

A. Die Natronsäuerlinge.

a) Die grosse Quelle von Tarasp entspringt in der Felsschlucht des Inn ¼ Stunde von Vulperra aus einem steinernen Schacht von 4′ Höhe und 1½′ Durchmesser, stets wallend von entweichender Kohlensäure.

Temperatur am 21. September 1853: constant 5° R. bei 8½—11° R. Lufttemperatur. Wassermenge 900 C.C. in der Minute. Spec. Gew. 1,0130.

Die Analyse wurde 1857 ausgeführt.

b) Die kleine Quelle von Tarasp entspringt mit voriger unter gleichem Dach, wenige Fuss davon entfernt, zeigt schwächere Gasentwickelung und einen mehr säuerlich stechenden, weniger salzigen Geschmack.

Temperatur am 21. September (1857?) constant 5° R. bei 8½—11° R. Luftwärme. Wassermenge 366 CC. in der Minute. Spec. Gew. 1,0129 bei 14° C.

c) *Das Schulser Salzwasser* entspringt gegenüber den beiden vorigen am jenseitigen Innufer in einem ausgemeisselten Felsbecken, durch die lebhafte Kohlensäureentwickelung in heftigstem Wallen begriffen.

Temperatur 6,5° R. bei 10—12° R. Lufttemperatur und gleichzeitiger Temperatur des Inns von 6,6° R. Wassermenge mindestens 1000 C.C. in der Minute. Spec. Gew. = 1,0104 bei 13° C.

B. *Die Eisensäuerlinge.*

a) *Die Wihquelle* fliesst unweit des Dorfs Schuls in einer Rinne aus dem Wiesenabhange hinter einem unterhöhlten Hügel hervor.

Temperatur 7° R. bei 17° R. Lufttemperatur am 22. September (1857?) Wassermenge 10870 C.C. in der Minute. Spec. Gew. = 1,002 bei + 14° C.

b) *Die Suot-Sassquelle* kommt aus einer Felswand in einer Steinrinne zu Tage, die angeblich in einen hölzernen Behälter reichen soll. Geschmack gleich dem der Wihquelle angenehm säuerlich prickelnd.

Temperatur am 22. September 1853 in der Rinne 7,5° R. bei 15,5° R. Luftwärme. Wassermenge 6214 C.C. in der Minute. Spec. Gew. 1,0019 bei 13° C.

c) *Die Tarasper Sauerquelle* entspringt zwischen Felsen am Inn am Fuss des Val Zuort bei Tarasp und ist noch ohne genügende Fassung.

Temperatur am 23. September 1853 6° R. bei 8½° R. Luftwärme. Wassermenge unbestimmt. Spec. Gew. 1,0029 bei 13° C.

Sauerquellen von untergeordneter Bedeutung und ohne Fassung entspringen längs den Innufern und an den Thalgehängen in grosser Zahl, die hauptsächlichsten darunter sind die Runna-, Talur-, Rimmas- und Baraigla-Quellen.

C. *Die Schwefelwasser.*

a) *Wirkliches Schwefelwasser in der Valatscha-Schlucht.* Es kommt fast horizontal aus einem Felsen und schmeckt und

riecht schwach nach Schwefelwasserstoff. Wassermenge 1500 C.C. in der Minute. Spec. Gew. = 1,0005.

b) Sogenannte Schwefelwässer. Dazu sind zu rechnen zwei Gasquellen (Mofetten), die bisweilen bei nasser Witterung eine Pfütze enthalten und vom Volk als Mineralquellen angesehen werden. Die eine davon, im Val Chialzina liefert ein Gas, welches nach Bunsen 99,10 C̈ und 0,90 N enthält; aber der Geruch nach Schwefelwasserstoff in der eng abgeschlossenen Schlucht überhaupt hat wohl den Geruchssinn irre geleitet. Aehnlich ist es mit der sogenannten Schwefelquelle oberhalb der Wihquelle.

Westlich von der Wihquelle auf der Schulserseite liegen noch drei andere *Mofetten*, deren Nähe durch Unfruchtbarkeit des Bodens und die Menge der Insektencadaver, wie durch reichliche Bittersalzefflorescenzen und Incrustationen von Eisenvitriol bemerkbar macht.

Im Umkreis einer Stunde existiren ausser den oben angeführten wenigstens noch 20 grössere oder kleinere Salz- und Sauerquellen.

In nachstehender Uebersicht beziehen sich die Buchstaben auf die oben gebrauchten, um die Abtheilungen zu kennzeichnen. Die kohlensauren Salze sind als einfache aufgeführt.

In 1000 Theilen enthielten:

	A,a	A,b	A,c	B,a	B,b	B,c	C,a
Ċa C̈	1,6188	1,6148	1,4154	1,2327	1,0378	1,9023	0,0994
Ṁg C̈	0,6610	0,6480	0,5653	0,0844	0,0781	0,3366	—
Ḟe C̈	0,0198	0,0182	0,0135	0,0265	0,0127	0,0330	0,0214
Ṅa C̈	3,5455	3,7155	2,9456	0,0037	—	1,0325	—
Na Cl	3,8283	3,8257	2,8874	0,0021	0,0009	0,0570	0,0212
Na J	0,00023	—	—	—	—	—	—
Ṅa S⃛	2,1546	2,1376	1,5595	0,0113	0,0199	0,2147	0,0528
K̇ S⃛	0,3903	0,4345	0,2828	0,0109	0,0114	0,0955	0,0247
S⃛i	0,0321	0,0120	0,0240	0,0192	0,0148	0,0185	0,0320
P⃜	0,0003	—	—	0,0002	—	—	MgCl 0,0051
A⃛l	0,0002	—	—	0,0001	—	—	CaCl 0,0472
F u. Mn	Spur.	—	—	ṀnC̈ 0,0017	—	—	—
Ċ aS⃛	—	—	—	—	0,0188	—	—
Summe fixer Bestandtheile	12,2511	12,4063	9,6935	1,3928	1,1944	3,6901	0,3038
Direct bestimmt	12,1610	12,1530	9,5310	1,3600	1,2290	3,6500	0,2365
Freie u. halbfr. C̈ in 1000 Vol.	4,5426	4,3322	3,8453	2,8841	2,8488	3,7215	0,4665
In Cubikcentimeter	2309,87 C.C.	2202,28 CC.	1955,30 CC.	1513,29 CC.	1448,54 CC.	1944,76 CC.	—
Wirklich freie C̈ in 1000 Vol.	2,0050	1,7332	1,7139	2,2855	2,3465	2,2672	0,4147
In Cubikcentimeter	1042,67 C.C.	901,30 C.C.	897,22 C.C.	1199,19 CC.	1234,28 CC.	1148,88 CC.	HS 0,0024

Die der Quelle entströmenden Gase enthielten in 1000 C.C. bei der Quellentemperatur C̈ in A,a 993,44 C.C.; in A,b 992,13; N in A,a 4,27; in A,b 5,33; O in A,a 2,29; in A,b 2,54.

In 1 Pfund = 7680 Gran enthielten Grane

	A,a	A,b	A,c	B,a	B,b	B,c	C,a
Ċa C̈	12,432	12,402	10,870	9,467	7,970	14,610	0,763
Ṁg C̈	5,076	4,976	4,342	0,648	0,600	2,585	—
Ḟe C̈	0,152	0,140	0,104	0,204	0,097	0,253	0,164
Ṅa C̈	27,229	28,535	22,622	0,028	—	7,930	—
Na Cl	29,401	29,381	22,175	0,016	0,007	0,438	0,163
Na J	1,536	—	—	—	—	—	—
Ṅa S⃛	16,547	16,417	11,977	0,087	0,153	1,649	0,406
K̇ S⃛	2,998	3,337	2,172	0,084	0,088	0,733	0,190
S⃛i	0,247	0,092	0,184	0,147	0,114	0,142	0,246
P̈̈	0,002	—	—	0,001	—	—	MgCl 0,039
A⃛l	0,002	—	—	0,001	—	—	CaCl 0,362
F u. Mn	Spur.	—	—	0,013	—	—	—
Ċa S⃛	—	—	—	—	0,144	—	—
Summa fixer Bestandtheile	95,622	95,280	74,446	10,696	9,173	28,340	2,333
Direct bestimmt	—	93,335	73,198	10,445	9,439	—	—
Freie u. halbfr. C̈ in 1000 Vol.	34,887	33,271	29,532	—	21,879	28,581	3,583
In Cubikzoll	73,91 C.-Z.	70,49	62,56	48,42	47,93	62,23	—
Wirklich freie C̈ in 1000 Vol.	15,398	13,301	13,163	—	18,021	17,412	3,185
In Cubikzoll	33,36 C.-Z.	28,84	28,71	38,37	39,49	37,91	0,018

XXI.
Hislopit und Hunterit, zwei neue Mineralspecies.

Unter den vielerlei von Hislop und Hunter aus Central-Indien mitgebrachten Mineralien hat Sam. Haughton zwei gefunden, die er als neue bezeichnet und „Hislopit“ und „Hunterit“ nennt (Philos. Mag. (4) Vol. XVII. No. 111. p. 16.)

Hislopit von Nagpur hat die Krystallgestalt des Kalkspaths und eine glänzend grasgrüne Farbe. Spec. Gew. = 2,645. Er hinterlässt bei der Lösung in Salzsäure ein grünes Skelett, welches der Verf. für Glaukonit anspricht, da es in der Zusammensetzung mit dem von Rogers aus dem Grünsand New-Ierseys analysirten Glaukonit übereinstimmt.

Das Mineral besteht in 100 Th. aus:

Kohlensaurer Kalk	80,79
Kohlensaure Magnesia	Spur
Grünes Skelett	16,63
Thonerde	0,73
	98,15

Das grüne Skelett hatte folgende procentige Zusammensetzung, zu deren Vergleich die Analyse Rogers daneben gestellt ist:

		Rogers.
$\dddot{Si}$	54,59	53,26
$\dddot{\bar{Al}}$	4,74	3,85
$\dot{Fe}$	22,84	24,15
$\dot{Ca}$	0,94	1,73
$\dot{Mg}$	4,90	1,10
$\dot{H}$	11,99	10,12
		$\dot{K}$ 5,63
		$\dot{Na}$ 1,60

Der Verf. hat, was Dana nicht wagte, für dieses merkwürdige Mineral auch eine merkwürdige Formel, nämlich $(\dot{R}_3\dddot{\bar{Al}})\dddot{Si}_3 + 3\dot{H}$, aufgestellt.

Der *Hunterit* ist ein Gemengtheil eines grobkörnigen Granits von Nagpur, und zwar ein weisses feldspathartiges Mineral von Fettglanz und geringerer Härte als Feldspath. Spec. Gew. = 2,319. Neben ihm kommt auch rother Feldspath in grossen Tafeln vor.

Die Analyse ergab in 100 Th.:

$\dddot{\mathrm{Si}}$	65,93
$\ddot{\bar{\mathrm{A}}}\mathrm{l}$	20,97
$\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}$	0,30
$\dot{\mathrm{M}}\mathrm{g}$	0,45
Glühverlust	11,61
	99,26

Trotz dessen, dass Kieselsäure und Thonerde in dem Verhältniss, wie sie sonst im Orthoklas sich finden, vorhanden sind und der Mangel an Alkali eine Pseudomorphose andeutet, betrachtet der Verf. dennoch den Hunterit als eine besondere Mineralspecies von der Formel $5.(\ddot{\bar{\mathrm{A}}}\mathrm{l}\dddot{\mathrm{Si}}_3 + 3\dot{\mathrm{H}})$ $+ \dot{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{Si}}_3$, gebildet unter hohem Druck in dem geschmolzenen Granit, daher seine scharfen Ecken und anscheinend keine Merkmale der Zersetzung. Sollte es eine Pseudomorphose des Orthoklas sein, so müsste, meint der Verf., die Entfernung des Alkalisilicats von einem Wiederersatz der verlornen Kieselsäure aus dem Quarz des umgebenden Granits unter hoher Temperatur und Druck bei Anwesenheit von Wasser begleitet gewesen sein.

Ob aus krystallographischen Gründen der Hunterit als ein Feldspath anzusehen sei, giebt der Verf. nicht näher an.

XXII.
Ueber unorganische Haloidverbindungen, die sich wie Radicale verhalten.

Von

W. Blomstrand,

Adjunct der Chemie in Lund.

Die Ergebnisse meiner Untersuchung über die Chlorverbindungen des Molybdäns sind früher (dies. Journ.

LXXI, 449) mitgetheilt. Bei fortgesetzten Versuchen, um das Verhalten des Broms zu demselben Metalle auszumitteln (worüber künftig das Weitere), habe ich einige eigenthümliche Verbindungen von besonderem theoretischen Interesse angetroffen, welche ich im Folgenden vorläufig beschreiben will.

Von den am angeführten Orte beschriebenen sechs Chlorverbindungen sind nur zwei sauerstofffrei, das *Chlorid*, $MoCl_2$, und das *Sesquichlorür*, Mo_2Cl_3, (das Chlorür von Berzelius). Die Existenz eines einatomigen *Chlorürs* anzunehmen, lag keine Veranlassung vor. Als ich aber jetzt die entsprechende Bromverbindung kennen lernte, war auch zur Auffindung des Chlorürs der Weg gegeben, und somit zur Genüge bewiesen, dass, wenn ich auch richtig in dem vorherigen Oxydul das Sesquioxydul erkannt hatte, dennoch das wirkliche Vorhandensein des Oxyduls nicht bezweifelt werden kann.

Aber nicht nur wegen des Einflusses auf die rechte Auffassung der Oxydationsstufen des Molybdäns (nämlich MoO; Mo_2O_3; MoO_2 und MoO_3), sind die genannten Haloidverbindungen von besonderer Wichtigkeit. Durch ihr höchst ungewöhnliches Verhalten zu Reagentien, und ihre, soweit mir bekannt ist, ganz einzeln dastehenden, abgeleiteten Verbindungen bieten sie gewiss kein geringeres Interesse dar.

Ich fange mit der *Bromverbindung* an, — da dieselbe meinen weiteren Beobachtungen den Weg bahnte.

Beim Einwirken des *Broms* auf metallisches Molybdän ist in gewöhnlichen Fällen das Hauptproduct graugrünes, gewöhnlich filzig zusammengeballtes und die Röhre leicht verstopfendes *Sesquibromür* (Mo_2Br_3) neben einer geringen Menge von schwarzem, nadelförmigen *Bromid* ($MoBr_2$)*), aber ausserdem tritt mehrentheils, wenigstens bei der Hitze einer doppelten Spirituslampe, ein ganz feuerbeständiger, amorpher Körper von rothgelber Farbe auf, worin ich, anfangs ein Oxysesquibromür muthmassend, später das ein-

*) Die schwer zu vermeidenden Oxybromide lasse ich hier unberührt.

fache *Bromür* (MoBr) erkannte. Zu Reagentien verhält es sich folgendermaassen. Während es weder von Salzsäure noch Salpetersäure, nicht einmal von kochendem Königswasser merkbar zersetzt wird, löst es sich ohne Schwierigkeit und vollständig beim Erhitzen mit verdünnten, kaustischen Alkalien zu einer schön gelben Flüssigkeit, woraus es sich allmählich in offener Luft als goldgelbe, stark glänzende, kleine Krystalle abscheidet. In concentrirter Auflösung bewirken aber die Alkalien völlige Zersetzung unter Ausfällung eines rein schwarzen Oxydhydrates. Wird die gelbe, alkalische Flüssigkeit mit einer Säure neutralisirt, so entsteht ein flockiger oder körniger, dunkelgelber Niederschlag von scheinbar unveränderter Substanz, die sich ganz wie die ursprüngliche zu Alkalien verhält, zu Säuren aber verschieden, je nach den Umständen und der Beschaffenheit der Säure. Mittelst einer Wasserstoffsäure hervorgebracht, ist der Niederschlag im Ueberschusse unlöslich und setzt sich gewöhnlich unmittelbar beim Neutralisiren ab. Nur wenn sich die Säure in sehr grosser Menge vorfindet, hält sich die Flüssigkeit einige Augenblicke klar, aber nach kurzer Zeit wird auch dabei die Fällung vollständig. Die starken Sauerstoffsäuren lösen das Ausgefällte bei Ueberschuss wieder auf: z. B. verdünnte Schwefelsäure giebt, in hinreichender Menge zugesetzt, eine ganz klare Auflösung, die sich aber beim gelinden Erhitzen sogleich trübt und schliesslich unter vollständiger Fällung gänzlich entfärbt, während sich bei freiwilliger Verdampfung grösstentheils als dünne, glänzende Häutchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit nach und nach das Aufgelöste absondert. Wenn die Säure ganz concentrirt ist, lässt sich die Auflösung bis zum Kochen erhitzen, ohne getrübt oder sonst merkbar verändert zu werden, trübt sich aber beim Verdünnen auf angegebene Weise. Die salpetersaure Auflösung lässt sich auch in der Wärme, doch nur eine Zeit lang abdampfen. Schwache Säuren wie Kohlensäure, Essigsäure wirken gar nicht auflösend.

Wenn man die mit den letztgenannten Säuren ausgefällte und mit Wasser sorgfältig ausgesüsste Substanz in

Salpeter- oder Schwefelsäure auflöst, wird aus der gelben Flüssigkeit *gar nichts durch Silbersalz ausgefällt;* also die Gegenwart von Brom nicht angezeigt.

Ohne weiter in die Einzelheiten der Beschreibung oder der analytischen Bestimmung einzugehen, will ich nur kurz die angeführten Reactionen aufzuklären versuchen.

Von concentrirten Alkalien wird das Molybdänbromür auf gewöhnliche Weise zersetzt unter Abscheidung von dem entsprechenden Oxydulhydrate: $MoBr + KO, HO = KBr + MoO, HO$. Wenn es aber scheinbar unverändert in Lösung geht, wird wohl ebenso Brom gegen Sauerstoff ausgetauscht, aber nur zu $\frac{1}{3}$ der ursprünglichen Menge, indem sich der aufgenommene Sauerstoff mit dem Rückstande verbindet nach der Formel: $3MoBr + KO, HO = KBr + (2MoBr + MoO)$. Was sich beim Versetzen mit Sauerstoffsäuren oder freiwillig beim Stehen in der Luft (durch das langsame Einwirken der Kohlensäure) aus der Lösung abscheidet, ist also ein Oxybromür, $2MoBr + MoO$, oder, wie ich aus unten anzuführenden Gründen lieber schreiben möchte, Mo_3Br_2O, das sich durch vollständige Löslichkeit sowohl in Alkalien wie in den stärkeren Sauerstoffsäuren (SO_3, NO_5) auszeichnet. Wenn aber die alkalische Auflösung, worin sich also das genannte sauerstoffhaltige Bromür vorfindet, mit einer Wasserstoffsäure versetzt wird, geht auf gleiche Weise, wie der Sauerstoff im vorigen Falle, der Salzbilder in die Verbindung ein, so dass, z. B. bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure, ein Doppelsalz von Molybdänchlorür und Bromür oder, im Allgemeinen, ein chlorhaltiges Bromür gebildet wird:

$$(2MoBr + MoO) + HCl = HO + (2MoBr + MoCl)$$

oder $Mo_3Br_2.O + HCl = HO + Mo_3Br_2.O$;

ebenso mit Jodwasserstoffsäure ein jodhaltiges Mo_3Br_2J, schliesslich mit Bromwasserstoffsäure das anfängliche Bromür $Mo_3Br_3(3MoBr)$ oder, den übrigen entsprechend, $Mo_3Br_2.Br$.

Indessen halten doch alle die aus der alkalischen Flüssigkeit abgeschiedenen Verbindungen wenigstens 3 Aeq. fest gebundenes Wasser; nur das krystallisirte Oxybromür

ausserdem 6 Aeq. Krystallwasser, das bei gelinder Wärme, auch bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure, entfernt wird, wobei die sonst glänzend gelbe Farbe in ein dunkles Mennigroth übergeht.

Die fraglichen vom Bromür abgeleiteten Körper sind also, soweit es aus meinen bisherigen Untersuchungen hervorgeht:

$$Mo_3Br_2 . O + 3HO.$$
$$Mo_3Br_2 . O + 9HO.$$
$$Mo_3Br_2 . Cl + 3HO.$$
$$Mo_3Br_2 . J + 3HO.$$
$$Mo_3Br_2 . Br + 3HO.$$

Die Bildungsweise der Haloidderivate des Bromürs erschwert ihre völlige Reindarstellung sehr wegen der gleichzeitigen Fällung von Oxybromür (Mo_3Br_2O), das beim Neutralisiren der alkalischen Flüssigkeit als selbst unlöslich dem Einwirken der Wasserstoffsäure zum Theil entgehen kann. Dadurch lässt sich die minder gute Uebereinstimmung in den analytischen Resultaten ganz einfach erklären. Je schwächer die Säure ist, desto mehr wird von der Sauerstoffverbindung eingemengt. Eine Analyse des jodhaltigen Bromürs lässt sich also sogar auf die Formel: $2Mo_3Br_2J + Mo_3Br_2O + 9HO$ recht wohl zurückführen, während das Chlorderivat sehr wenig oder gar kein eingemengtes Oxychlorür enthält. Dessen ungeachtet zweifle ich keinen Augenblick, dass die angenommenen Formeln theoretisch richtig sind. Ich brauche nur auf die später zu beschreibenden Chlorürderivate hinzuweisen, wo ich über dergleichen gemengte oder doppelte Verbindungen das nähere mittheilen werde.

Allerdings lässt sich die sehr auffallende Eigenschaft des Molybdänbromürs $\frac{1}{3}$ seines Bromgehaltes gegen Sauerstoff und sogar gegen andere Salzbilder austauschen zu können durch die Verdreifachung der Formel viel einfacher und bestimmter angeben, als beim Behaupten der gewöhnlicheren Schreibart MoBr, womit die derivirten Verbindungen als gewöhnliche Doppelsalze angesehen werden müssen, die doch einen ganz anderen Charakter zu er-

kennen geben. Schreibt man also Mo_3Br_3, Mo_3Br_2O, Mo_3Br_2Cl u. s. w., so ist indessen damit noch nicht entschieden, wie man die Verbindungen rationell auffassen möge. Ueberhaupt scheinen mir zwei Ansichten möglich. Einerseits kann man von einer Art der gewöhnlichen Substitution reden, so dass sich in dem dreiatomigen Bromür Mo_3Br_3 1 Aeq. Brom einfach durch Sauerstoff, Chlor, Jod etc. ersetzt. Nach der Benennungsweise des Oxybromürs wäre demzufolge das Mo_3Br_2Cl als Chlorobromür, Mo_3Br_2J als Jodobromür zu bezeichnen. Bei dieser Auffassung sagen doch die gewählten Formeln wenig mehr aus als die einfacheren $MoBr, 2MoBr + MoO$ etc. Kein Aufschluss wird gegeben über die wahre Art der Zusammensetzung, keine Ursache angezeigt, warum eben nur das dritte Aequivalent Brom sich substituiren lässt, oder, mit anderen Worten, als beweglich auftritt, während die anderen zwei Dritttheile des Broms sich so fest gebunden erweisen, dass sie weder von kochender concentrirter Schwefelsäure als Bromwasserstoff ausgetrieben werden, wiewohl dadurch vollständige Auflösung erfolgt, noch von Silbersalz als Bromsilber ausgefällt, ebensowenig wie durch Schwefelwasserstoff, Blutlaugensalz u. s. w. das Molybdän angezeigt wird. — Ganz anders gestaltet sich dagegen die Erklärung dieser eigenthümlichen Verhältnisse, wenn man geradeaus in dem Atomcomplexe Mo_3Br_2 ein zusammengesetztes Radical annimmt, das sich seinerseits mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod etc. auf gewöhnliche Weise zu Oxyd, Chlorid etc. verbindet.

Wollte man dieses Radical des Namens wegen z. B. als *Bromomolybdän* bezeichnen, so wäre $Mo_3Br_2.O$ Bromomolybdänoxyd, $Mo_3Br_2.Cl$ Bromomolybdänchlorid u. s. w. zu benennen.

Die oben angedeuteten und alle ähnliche diese Verbindungen betreffenden Fragen wären bei solcher Annahme sehr leicht beantwortet. Ist Mo_3Br_2 ein selbstständiges Radical, so folgt von *selbst*, dass die Reactionen und Umsetzungen gerade so vor sich gehen müssen, wie sie sich in der Wirklichkeit darbieten. Die doppelte Löslichkeit der sauerstoffhaltigen Substanz in Alkali und starken

Sauerstoffsäuren, kann somit nicht mehr befremden, als das entsprechende Verhalten z. B. des Aluminium- und Zinkoxydes. Dass sich beim Verhandensein der Haloidverbindungen des zusammengesetzten Radicales keine bestimmten Sauerstoffsalze darstellen lassen; ist gewiss ein erheblicher Einwurf gegen die gemachte Annahme. Er wird jedoch ziemlich entkräftet, wenn man das ähnliche Verhalten einiger einfacher Metalloxyde von schwach basischer (oder nach den Umständen schwach saurer) Natur berücksichtigt. Wie z. B. das aus alkalischer Lösung abgeschiedene Zinnoxyd, in Salpetersäure gelöst, unbedingt als basischer Bestandtheil erscheint, obgleich es beim Erhitzen der Flüssigkeit ausfällt, ebenso lässt sich die unter Umständen basische Natur des Bromomolybdänoxydes ($Mo_3Br_2 . O$) mit der leichten Zersetzbarkeit seiner salpeter- oder schwefelsauren Auflösung ohne Schwierigkeit in Einklang bringen. Ueberdiess ist noch nicht die Möglichkeit ganz ausgeschlossen, bei gehöriger Vorsicht auch die Sauerstoffsalze wirklich zu isoliren, wenn sie auch bisher nur in Auflösung bekannt sind. Es brauchen nur die Umstände ausgemittelt zu werden, wobei sie sich beständiger erweisen *).

Allerdings muss doch die fragliche Hypothese sehr gewagt erscheinen, da von den bis jetzt beschriebenen Haloidverbindungen der Metalle (so weit mir bekannt ist), keine einzige eine solche zulässt. Nur in der Theorie von Peligot von dem sauerstoffhaltigen Radicale Uranyl (Ur_2O_2) lässt sich etwas ähnliches aufsuchen; denn sie schliesst wenigstens die Möglichkeit ein, dass zur Entstehung von zusammengesetzten Radicalen die Gegenwart von organi- Grundstoffen (C, H, N) nicht unbedingt nöthig sei, oder, mit anderen Worten, dass auch rein unorganische Verbindungen sich wie einfache Körper verhalten können. Dass doch eine solche Möglichkeit sich wirklich vorfinden muss, liegt in der Natur der Dinge selbst. Wenigstens scheint kein Grund vorhanden, warum die eigenthümliche, in dem organischen Gebiete so ungemein wichtige Verbindungs-

*) S. Berzelius Lehrb.: Ueber die Salze der Goldoxyde.

art der zusammengesetzten Radicale auf einige wenige Elemente sich beschränken sollte. Es sind nicht viele Jahrzehnte, seit wir chlor- und bromhaltige organische Radicale erst kennen lernten. Lange Zeit bestritten, ist jetzt ihre Existenz von Niemandem bezweifelt. Sind aber Körper wie C_4Cl_3, $C_{12}Cl_5$ als Radicale anzusehen, so ist nur ein kurzer Sprung zu der Annahme, dass auch Verbindungen wie Mo_3Br_2, Mo_3Cl_2 einen ähnlichen Charakter besitzen können. — Wenn nur das genaue allseitige Studium, das in den letzteren Zeiten so vorwaltend der organischen Chemie gewidmet worden ist, wieder in eben so vollem Maasse der unorganischen zugewendet wird, werden gewiss auch viele beim ersten Anblick dem Gebiete ganz fremd erscheinende Verhältnisse zur Kenntniss kommen, die doch, wie das soeben besprochene, in dem in vielen Beziehungen besser gekannten organischen Theile der Wissenschaft zugleich ihre ungezwungene Erklärung und Berechtigung finden müssen, wie früher umgekehrt der organische aus dem unorganischen seine Gesetze aufklärte.

Diese Auffassungsweise des Molybdänbromürs, wodurch also die Auffindung dieses Körpers ihr eigentliches Interesse erhielt, wurde mir doch selbst erst dann klar und unzweifelhaft, als ich die entsprechende Chlorverbindung zu kennen und zu studiren Gelegenheit erlangt hatte. Die Eigenschaften eines Radicales sind nämlich bei diesem noch deutlicher und unverkennbarer ausgesprochen, wie ich durch die jetzt folgende Darstellung darzulegen hoffe.

Beim Auffinden des Molybdänbromürs konnte die Existenz eines entsprechenden *Chlorürs* nicht länger bezweifelt werden. Es leuchtete sogar im voraus ein, wo ich dasselbe zu suchen hatte, da ich nicht umhin konnte in dem lichtgelben, feuerbeständigen Körper, der mir bei meinen Versuchen das Sesquichlorür darzustellen (s. cit. Abh.), obwohl immer in sehr geringer Menge, nicht selten vorgekommen war, diese Verbindung zu muthmassen, was sich auch bei genauerer Prüfung ganz richtig erwies.

Dass ich zur Zeit diesen Körper so wenig berücksichtigte und somit seine wahre Natur ganz und gar übersehen konnte, lässt sich leicht daraus erklären, dass ich ihn eben seiner meist auffallenden Eigenschaft zu Folge, d. h. der vollständigen Auflöslichkeit in Alkalien, von anfangs her unrichtig auffasste und als Molybdänsäure oder ein daran sehr reiches Acichlorid, vom Wasser- oder Luftgehalte der Kohlensäure herrührend, annahm. Meine einzige Sorge blieb also immer beim Bereiten des Sesquichlorürs, wo möglich seiner Bildung gänzlich zu entgehen, oder ihn, wenn er dennoch in geringer Menge auftrat, durch vorsichtiges Behandeln mit Ammoniak zu entfernen.

Ich habe bisher wegen der Darstellung des Molybdänchlorürs vielerlei Methoden versucht aber keine einzige völlig befriedigend gefunden, da sie alle ohne Ausnahme ein unreines Product lieferten. Ich führe diese Methoden hier kurz an.

Erstens entsteht das Chlorür durch starkes Erhitzen (im Liebig'schen Verbrennungsofen ohne Anfachen der Kohle) aus dem Sesquichlorür, das dabei gerade auf in Chlorid und Chlorür zu zerfallen scheint: $Mo_2Cl_6 = MoCl + MoCl_2$. Dass ein indifferenter Gasstrom, wie von Kohlensäure, hinüber geleitet werden muss, braucht kaum bemerkt zu werden. Wenn man das Sesquichlorür ganz rein anwendet, Wasser und Sauerstoff gänzlich ausschliesst, und übrigens die Erhitzung richtig zu leiten weiss, so kann diese Methode gewiss nur gute Resultate liefern. Dass ich mich niemals bei oft wiederholten Versuchen eines wirklich guten Erfolges rühmen konnte, zeigt nur zu hinreichend, dass die eine oder andere von diesen Bedingungen nicht eingehalten worden war. Ich zweifle aber einerseits, dass man in grösserer Menge ganz reines Sesquichlorür darstellen kann, indem kaum zu vermeiden ist, dass sich Metall oder unzersetztes Chlorid (die so leicht entstehenden Acichloride nicht zu nennen), je nach der verschiedenen Bereitungsweise, einmengt. Ist aber Chlorid zugegen, so wird dieses Zeit genug haben, während man das Product in die eigentliche Erhitzungsröhre überführt, Feuchtigkeit anzuziehen und somit beim späteren Glühen

die Entstehung von Oxyden, unter Entweichen von Chlorwasserstoff, hervorgerufen. Die grösste Schwierigkeit bietet jedoch die Anwendung des richtigen Hitzgrades. Ist nämlich die Hitze zu schwach, so wird unverändertes Sesquichlorür eingemengt; eine allzu starke kann ein gänzliches Misslingen des Experimentes verursachen, indem nur ein grauer, von Chlorür beinahe ganz freier Rückstand bleibt; ob von Metall oder niedrigen Oxydationsstufen, und auf welche Weise eigentlich entstanden, muss ich für jetzt unentschieden lassen, da ich ihn noch nicht bei anfänglichem, mit Sicherheit ganz reinem Materiale genauer untersucht habe. Dieser hinderlichen Umstände ungeachtet ist diese Methode ohne Frage die beste und ergiebigste.

Eine recht bequeme Darstellungsweise des Chlorürs ist ferner die Erhitzung eines Gemenges von metallischem Molybdän und Quecksilberchlorür. Doch wird die Reaction niemals vollständig, so dass auch beim Wiederholen des Versuches eine bedeutende Einmengung von Metall nicht zu vermeiden ist, während andererseits das Sesquichlorür gleichzeitig entsteht. Reines Präparat wird also auf diese Weise noch weniger erhalten.

Aehnlich der Bromverbindung bildet sich ferner das Chlorür, wenn man über metallisches Molybdän höchst verdünntes d. h. mit Kohlensäure stark vermengtes Chlorgas auch bei mässiger Hitze leitet, aber immer nur in geringen Spuren. Diese Entstehungsweise hat also ausschliesslich theoretisches Interesse.

Auch beim Darstellen des Chlorides mittelst einem Gemenge von Molybdänoxyd und Kohle kann schliesslich das Chlorür in kleiner Menge als Nebenproduct auftreten. Da nämlich die Beschaffenheit und relative Menge der Producte ganz von der Temperatur abhängt, lässt sich leicht erklären, dass bei allzu grosser Hitze nicht nur das Sesquichlorür, sogar als Hauptmasse, sondern auch Spuren von Chlorür entstehen können. In beträchtlicheren Mengen tritt jedoch das letztere niemals auf.

Ehe ich zur näheren Beschreibung des Chlorürs übergehe, will ich auf die soeben berührten Verhältnisse besonders aufmerksam machen, weil sie über einige ältere,

diesen Gegenstand betreffende Angaben (von Svanberg, Struve und Keyser), die ich mich vorher vergebens zu enträthseln bemüht habe (s. cit. Abh. Einleitung u. Schluss) einen genügenden Aufschluss geben. Unter den von den genannten Chemikern aus dem Gemenge von Molybdänoxyd und Kohle erhaltenen Sublimaten ist nämlich einerseits das „gelbe, schwer flüchtige" ohne Bedenken als Chlorür anzunehmen. Nur was von Svanberg und Struve über die Löslichkeit in Wasser angeführt wird, muss ich noch jetzt unerklärt lassen, wenn ich nicht gerade einen Schreib- oder Druckfehler annehmen darf, welcher, weil die Sache nur vorübergehend in der Abhandlung berührt wurde, leicht erklärlich wäre. Keyser beschreibt, nach den Umständen zu urtheilen, ganz denselben Körper als „eine lichtgelbe, sehr schwer flüchtige, in Luft und Wasser unveränderliche Verbindung", was alles sehr gut auf mein Chlorür passt. Andererseits muss das als „krystallinische, auf den Kohlenstücken aufgelagerte schwarze Kruste" beschriebene Sublimat, wie ich schon vorher angenommen, nunmehr aber mit Sicherheit behaupten kann, das Sesquichlorür sein, welches, wie ich, bei den vielen Versuchen Chlorür darzustellen, mehrere Male wahrgenommen habe, wenn es aus obigem Gemenge bei recht starker Hitze unmittelbar entsteht, wiewohl sonst immer kupferroth, beinahe rein schwarz und deutlich krystallinisch auftritt.

Um zur Hauptsache zurückzukommen, möchte allerdings die Analyse eines Körpers, der noch nicht in unzweifelhaft reinem Zustande in Arbeit genommen ist (die fremden Einmengungen, die einmal da sind, sind auf keine Weise vollständig zu entfernen, und was ich dem Anscheine nach zuweilen wirklich rein erhielt, war immer unzureichend zur analytischen Bestimmung), wenig Zutrauen einflössen können und zur Feststellung seiner chemischen Formel von keinem erheblichen Werth zu sein scheinen. Es wird später gezeigt werden (s. die analytischen Beilagen), dass es mir wirklich gelungen ist, auch auf diesem Wege, d. h. durch die Analyse der sehr unreinen Substanz, wenigstens entscheidende Beweise für die Richtigkeit der angenommenen Zusammensetzung zu er-

halten. Aber auch ohnedem wären gewiss Gründe genug anzunehmen, dass der fragliche Körper das dem Bromür entsprechende Chlorür sei, da alles, was dieses namentlich auszeichnet, auch bei jenem sich findet. Ebenso schwerflüchtig und in Wasser unlöslich wird es nämlich durch Alkalien, bei noch grösserer Löslichkeit, auf ganz gleiche Weise zersetzt, entweder vollständig unter Ausfällen von schwarzem Hydrat oder bei schwächerer Einwirkung nur zum Theil, indem sich in der klaren gelben Auflösung eine Sauerstoffverbindung befindet, die sich entweder allmählich von selbst schon krystallinisch oder beim Neutralisiren mit Kohlensäure, Essigsäure u. s. w. amorph abscheidet. Ebenso lässt sich, wie ich später zeigen werde, das Chlor theilweise gegen andere Salzbilder austauschen. Kurz, wenn man aus den beim Bromür angeführten Gründen die Formel des Chlorürs = Mo_3Cl_2 annimmt, so zeigt sich wie bei diesem das dritte Aequivalent Salzbilder beweglich, und abgeleitete Körper, wie Mo_3Cl_2O + aq., $Mo_3Cl_2.Br$ + aq. u. s. w., können auch hier und noch leichter als beim Bromür gebildet werden; Substitutionsproducte des Chlorürs oder, meiner Ansicht nach, Verbindungen des selbstständigen *Radicales Chloromolybdän* Mo_3Cl_2.

Nach einer der angegebenen Methoden dargestellt bildet das Chlorür ein ganz amorphes Pulver von mattgelber Farbe, die aber gewöhnlich wegen der fremden Einmengungen einen Stich ins Grünliche besitzt, bei den derivirten, leicht rein zu erhaltenden Verbindungen dagegen sehr rein und schön hervortritt. Bei übrigens, wie schon angeführt ist, sehr ähnlichem Verhalten zeichnet es sich vor dem Bromür besonders dadurch aus, dass es sich auch in Wasserstoffsäuren leicht und vollständig auflöst. Es wird unten angegeben werden, was sich in dieser Lösung befindet. Nicht minder in erhitzter concentrirter Schwefelsäure ist das Chlorür direct auflöslich.

Das aus der alkalischen Auflösung erhaltene sauerstoffhaltige Chlorür, d. h. das *Oxychlorür*, oder, wenn man ein zusammengesetztes Radical annimmt, das *Chloromolybdänoxydhydrat* $Mo_3Cl_2.O$ + aq. unterscheidet sich nur durch seine lichtere Farbe, von der entsprechenden Bromverbin-

dung. Es wird jedoch schwerer als dieses *krystallisirt* erhalten, da es beim Aussetzenlassen der alkalischen Lösung an die Luft, oftmals schleimig amorph abgeschieden wird. Die Krystalle sind ganz klein, lichtgelb, von starkem Glanze, wahrscheinlich, der Bromverbindung analog, 9 Aeq. Wasser enthaltend. Besonders schön ausgebildet erhält man sie zuweilen aus ammoniakalischer Auflösung, auch ohne Mitwirkung der Luft (deren Kohlensäure in gewöhnlichen Fällen nach und nach das Alkali neutralisirt), beinahe unmittelbar nach dem Auflösen des Chlorürs, so dass man nicht einmal mit dem Filtriren von fremden Einmengungen recht fertig wird. Die eigentlichen Bedingungen dieser Art von Auskrystallisiren sind mir noch zu wenig bekannt, da Erhitzen der Flüssigkeit, wobei das als Lösungsmittel wirksame Ammoniak theilweise entweicht, nicht jedesmal zum Gelingen des Versuches nöthig ist. Allerdings ist der Verdünnungsgrad von wesentlichem Einflusse.

Das *amorphe* Hydrat, wie es am Besten durch Essigsäure als lichtgelbe Flocken ausgefällt wird, enthält 3 Aeq. Wasser und entspricht also der Formel $Mo_3, Cl_2 . O + 3HO$. Wie das vorige in Alkohol sowohl als in Wasser unlöslich, löst es sich dagegen sehr leicht in stärkeren Säuren, doch nur frisch ausgefällt und mit kaltem Wasser ausgesüsst. Die alleinige Anwendung von warmem Wasser vermindert schon die Löslichkeit; besonders wenn es, einmal in Salpetersäure oder Schwefelsäure gelöst, durch Erhitzen der Flüssigkeit wieder gefällt ist, wobei es als dichteres, körniges Pulver von dunkler gelber Farbe auftritt, hat sich die Löslichkeit in der Säure gänzlich verloren, so dass weder concentrirte Schwefelsäure noch rauchende Salpetersäure merkbar einwirkt. Man erinnert sich dabei des ähnlichen Verhaltens mehrerer einfachen Oxyde wie SnO_2, TiO_2. Wie man bei jenen die lösliche und die unlösliche Modification zu unterscheiden pflegt, so könnte man auch, der Löslichkeit nach, verschiedene Modificationen des Chloromolybdänoxydes annehmen.

Von grösserem Interesse sind die *Haloidderivate* des Chlorürs, da sie ohne Schwierigkeit rein darzustellen

sind und übrigens viel Eigenthümliches darbietend, ein genaueres Studium zulassen und somit ein schwaches Licht über die allgemeine Natur dieser Verbindungen verbreiten müssen, als bei den bisher beschriebenen möglich gewesen ist.

Ihre vollständige Auflöslichkeit in Wasserstoffsäuren, während die correspondirenden Derivate des Bromürs beinahe ganz unlöslich sind, bietet schon den besonderen Vortheil dar, dass sie durch Behandeln des Oxychlorürs ($Mo_3Gl_2.O$) oder sogar des ursprünglichen Chlorürs mit der concentrirten kochenden Säure sehr leicht in Lösung gebracht und aus derselben schön krystallisirt erhalten werden können. Warum die beim Bromür angewendete Methode d. h. die alkalische Lösung mit der Säure zu übersättigen, sich nur ausnahmsweise auch hier anwenden lässt, wird sich aus der folgenden Darstellung hinreichend ergeben.

Allerdings muss es sehr auffallend erscheinen, dass selbst das anfängliche Chlorür z. B. in Bromwasserstoffsäure gelöst ein bromhaltiges Derivat liefert, da die Zersetzung nach der Formel $Mo_3Gl_3 + HBr = Mo_3Gl_2.Br + HGl$ vor sich gehen muss, und also ein Verdrängen des Chlors durch den schwächeren Salzbilder stattfindet. Man könnte versucht sein in der ursprünglichen Substanz eine beim Zersetzen des Sesquichlorürs unmittelbar entstandene sauerstoffhaltige Verbindung d. h. das wasserfreie $Mo_3Gl_2.O$ anzunehmen, wobei sich die Reaction ganz einfach erklärt: $Mo_3Gl_2.O + HBr = Mo_3Gl_2.Br + HO$. Aber nicht nur die nahe Beziehung zu dem leichter bestimmbaren Bromür macht die angenommene Formel sehr wahrscheinlich; auch die analytischen Data sprechen für dieselbe, sie mag dann als $MoGl$, Mo_3Gl_3 oder, gewiss am richtigsten, $Mo_3Gl_2.Gl$ geschrieben werden, — wenn sie auch andererseits bei weitem nicht die Möglichkeit ausschliessen, dass sich das bewegliche Chlor theilweise durch Sauerstoff ersetzt habe, oder, mit anderen Worten, dass neben der eigentlichen Chlorverbindung des Radicales auch mehr oder minder vom sauerstoffhaltigen Körper, dessen Entstehung sich bei Gegenwart von Wasser sehr leicht er-

a) $\mathrm{Mo_3Cl_2 . A + 3HO}$,

schuppig krystallinisch, in Wasser ganz unlöslich,

b) $\mathrm{Mo_3Cl_2 . A + 6HO}$,

deutlicher, prismatisch krystallisirt, in Wasser zu sogleich sich trübender Flüssigkeit auflöslich.

Von beiden wird die alkoholische Lösung durch Wasser gefällt.

Bei der Annahme eines selbstständigen Radicales braucht kaum bemerkt zu werden, was gewiss andernfalls sehr bemerkenswerth erscheinen müsste, dass die sauren Lösungen der obigen Verbindungen auch an offener Luft, ohne sich merklich zu zersetzen, wiederholt bis zur Trockniss abgedampft werden können, geschweige denn, dass sie sich in fester Form bei gewöhnlicher Temperatur, in feuchter oder trockner Luft, unverändert erhalten. In Kohlensäure erhitzt geben sie anfangs nur Wasser ab, zuletzt bei stärkerer Hitze (vielleicht nur, wenn sie zu heftig gesteigert wird, was schwer zu vermeiden ist) auch etwas Wasserstoffsäure, wogegen sich dem übrigens unveränderten Körper ein wenig von der respectiven Sauerstoffverbindung, sogar vom einfachen Molybdänoxydule einmengt z. B.:

$$\mathrm{Mo_3Cl_2 . Cl + HO = Mo_3Cl_2 . O + HCl} \text{ und}$$
$$\mathrm{Mo_3Cl_2 . Cl + 3HO = 3MoO + 3HCl}.$$

Die Gegenwart des Oxyduls lässt sich schon durch die dunklere Farbe der rückständigen Substanz, sowie durch unvollkommene Löslichkeit in Alkalien erkennen. Beim Erhitzen an offener, feuchter Luft findet dieselbe Zersetzung, nur in grösserem Maassstabe, statt. Die nachherige Entstehung von Molybdänoxyd und Acichloriden, -bromiden, so wie bei der Jodverbindung von freiem Jod muss sich von selbst ergeben.

Die zersetzende Einwirkung des Wassers auf die darin oder in Alkohol gelösten Haloidverbindungen lässt sich nicht ganz einfach erklären, da sie auf verschiedene Weise vor sich gehen kann. Halten wir das Radical $\mathrm{Mo_3Cl_2}$ fest, so kann man sagen, dass seine Haloidverbindungen, je nach der Schwäche des Salzbilders, der Temperatur, der Menge des Wassers u. s. w., mehr oder minder vollständig

denselben gegen Sauerstoff austauschen. — Die Jodverbindung ($Mo_3Cl_2 . J + 6HO$ Chloromolybdänjodid) giebt also mit *heissem* Wasser eine ganz jodfreie Fällung von dem entsprechenden Oxyde, indem sich das Jod als Jodwasserstoff vollständig in der Lösung befindet: $Mo_3Cl_2 . J + HO = Mo_3Cl_2 . O + HJ$. — Bei der Chlorverbindung ($Mo_3Cl_2 . Cl + 6HO$) kann bei gehöriger Vorsicht das Ausfällen durch Wasser ohne die geringste Aufnahme von Sauerstoff vor sich gehen, indem sich die Reaction ganz einfach darauf zu beschränken scheint, dass beim Einwirken des Wassers das darin unlösliche $Mo_3Cl_2 . Cl + 3HO$ entsteht: $MoCl_2 . Cl + 6HO = (Mo_3Cl_2 . Cl + 3HO) + 3HO$. Dadurch erklärt sich, dass die Fällung ganz krystallinisch erscheinen kann, was aber nur eintrifft, wenn bei gewöhnlicher Temperatur, zu einer geringen Menge der Verbindung nicht mehr als eben die zur Zersetzung hinreichende Menge von Wasser gesetzt wird. Wenn man viel Wasser anwendet und besonders, wenn man die sich trübende Lösung erwärmt, wird die Fällung mehr oder minder wegen des dabei entstehenden $Mo_3Cl_2 . O$ amorph.

Bei der Bromverbindung, die im Allgemeinen zwischen den beiden anderen die Mitte hält, ist es schon schwieriger einen sauerstofffreien Niederschlag zu bekommen, indem die Brom- und Sauerstoffverbindung ziemlich regelmässig neben einander auszufallen scheinen.

Dass ich bei der Analyse von dergleichen Fällungen Resultate erhalten habe, die sich auf sehr einfache Formeln, wie z. B. $Mo_3Cl_2 . Br + Mo_3Cl_2 . O + 6HO$, recht genau zurückführen lassen, möchte allerdings auf etwas mehr als ein blosses Gemenge hindeuten können, wenn auch unter verschiedenen Umständen verschiedene Verbindungen gebildet werden. Es ist jedoch immer schwer, bei Fällen, wie die hier vorhandenen, die wahren Verbindungen von den blos mechanischen Gemengen mit Bestimmtheit zu unterscheiden.

Es lassen sich indessen aus diesen verwickelten, gewiss nur scheinbar zufälligen Verhältnissen, weit entfernt, dass sie die Wahrscheinlichkeit der oft gedachten Radicalen-

hypothese beeinträchtigen, im Gegentheil eine kräftige Stütze für dieselbe hernehmen. Wie nämlich die neutralen Salze einiger einfachen Metalle wie Sn, Bi etc. wegen der Schwerlöslichkeit des basischen Salzes durch Wasser zersetzt werden, so könnte man auch hier von gefällten basischen Salzen oder Oxychloriden, -bromiden u. s. w. des zusammengesetzten Radicales reden. Was beim Zersetzen des Zinnchlorürs vor sich geht: $2SnCl + 3HO = (SnCl + SnO + 2HO) + HCl$, findet somit in dem letztberührten Falle eine einfache Wiederholung: $2Mo_3Cl_2.Br + 7HO = (Mo_3Cl_2.Br + Mo_3Cl_2.O + 6HO) + HBr$, und die Fällung wäre demnach *basisches Chloromolybdänbromid* oder *Chloromolybdänoxybromid* zu nennen. Die variirende Zusammensetzung der ausgefällten Verbindungen kann nicht mehr befremden, als dass z. B. beim Zersetzen des salpetersauren Wismuthoxydes „ganz verschiedene Salze entstehen können, je nachdem man kaltes oder heisses Wasser zur Zerlegung anwendet, das Aussüssen kürzere oder längere Zeit fortsetzt u. s. w.“ (Otto, Lehrbuch der Chem. II. 3. 629).

Was mich aber in meiner Ansicht über die wahre Natur dieser gesammten Verbindungen besonders befestigt hat, bleibt mir noch zu besprechen übrig. Für die Annahme, dass die mit der empirischen Formel Mo_3Cl_3, Mo_3Cl_2Br u. s. w. zu bezeichnenden Körper gerade aus als gewöhnliche Haloidsalze eines zusammengesetzten Radicales anzusehen seien, möchten allerdings, da sich keine entsprechenden Sauerstoffsalze mit Bestimmtheit isoliren lassen, kaum anderswoher triftigere Gründe gewonnen werden können, als wenn sich die Fähigkeit derselben, sich mit anderen einfachen Haloidverbindungen zu verbinden, darlegen liesse. Die Zweifel, welche wegen der Nichtexistenz der Sauerstoffsalze des supponirten Radicales entstehen könnten, wären somit gewissermaassen gehoben.

Dass sich wirklich das $Mo_3Cl_2.Cl$ mit KCl, NH_4Cl, das $Mo_3Cl_2.Br$ ebenso mit KBr, NH_4Br u. s. w. vereinigt, lernte ich schon erkennen, als ich die Methode, die Haloidderivate des Molybdänbromürs darzustellen auch auf das Chlorür anzuwenden versuchte, d. h. seine alkali-

sche Lösung mit der Wasserstoffsäure übersättigte, aber, att wie bei jenem unlösliche Fällungen, aus der zuletzt ganz aren Auflösung beim Abdampfen die fraglichen *Doppel-rbindungen* wie $Mo_3Cl_2 . Cl + KCl + 2HO$; $Mo_3Cl_2 . Br + H_4Br + 2HO$ u. s. w. in schönen Krystallen erhielt; doch ur wenn ich zur Auflösung Kali oder Ammoniak benutzte. a sie sich sehr leicht bilden, wo immer das Chlorür bei egenwart von Alkali in wasserstoffsaurer Lösung sich findet, muss es von selbst folgen, dass man sie auch, ngekehrt, gewinnen kann, wenn man die unmittelbar er-ltene saure Auflösung des Chlorürs mit dem Alkali ver-tzt.

Dass sich die nach obigen Formeln zusammengesetz-n Doppelsalze nur von Kalium und Ammonium bilden innen, lässt sich aus der im Allgemeinen sehr schwachen erbindungsfähigkeit des Radicales schon a priori ganz gezwungen herleiten. Wir besitzen bei mehreren ein-chen Metallen Beispiele desselben Verhaltens.

Indessen ist es doch gar nicht unwahrscheinlich, dass ich Doppelsalze von anderen Metallen wie Na, Ba, Mn, Cu s. w. wirklich existiren, wenn sie auch nur in Auflösung ch unzersetzt erhalten. Es lässt sich nämlich bei solcher nnahme am einfasten erklären, warum die sonst durch asser so leicht zersetzbaren Verbindungen vom Typus $Mo_3Cl_2 . A + 6HO$, bei Gegenwart von den meisten löslichen hloidsalzen in hinreichender Menge, fortwährend in Lö-ung bleiben. Auch die in den respectiven Fällen zu-eilen eintretenden Umsetzungen werden somit genügend klärt, z. B. wenn $Mo_3Cl_2 . Br + 6HO$ in gesättigter Chlor-triumlösung aufgelöst wird, krystallisirt beim Verdampfen n deutliches Gemenge von $Mo_3Cl_2 . Cl + 6HO$ und $Mo_3Cl_2 . Br + 6HO$. Das gleichzeitige Entstehen von Chlor- id Brom-Doppelsalz kann allein erklären, warum die ustauschung der Salzbilder, wenn sie einmal wirklich ntritt, nicht vollständig vor sich gegangen ist. Es möchte r Vorgang durch die folgende Formel ausgedrückt wer-n können: $2(Mo_3Cl_2 . Br + 6HO) + 2NaCl = 8HO + (Mo_3Cl_2 . Cl + NaCl + 2HO) + (Mo_3Cl_2 . Br + NaBr + 2HO)$. päter werden diese Doppelsalze zersetzt und die genann-

ten einfachen Verbindungen setzen sich aus der e dampften Lösung ab.

Andererseits folgt aber hieraus, dass die Natronl der ursprünglichen Substanz (des Chlorürs), ganz wi der entsprechenden Bromverbindung, zur Darstellun einfachen Haloidderivate angewendet werden kann, d mit Säure übersättigte Flüssigkeit nur diese auskry siren lässt.

Die Doppelsalze krystallisiren aus ihrer sauren lösung sehr leicht; beim Erkalten der hinreichend centrirten Flüssigkeit nahezu ganz vollständig, da s der Kälte schwer löslich sind. Die Farbe ist glän strohgelb (die Chlorsalze) bis zu dunkel-gelblich-roth Jodsalze), die Krystallform verschieden, gewöhnlich pri tisch. Von reinem Wasser werden sie im Allgem zersetzt, indem sich nur das Alkalisalz auflöst, die Molyb verbindung dagegen sich in der in Wasser unlöslichen l $Mo_3Cl_2.A+3HO$, vollständig abscheidet. Alkohol sc einige, wie das $Mo_3Cl_2.Br+AmBr$ (Ammonium-Ch molybdänbromid) ohne Veränderung zu lösen. An werden dagegen wie vom Wasser, aber der verschied Löslichkeit zufolge auf ganz umgekehrte Weise zer Z. B. wenn man die Krystalle des $Mo_3Cl_2.Br+KBr$ Alkohol in geringer Menge versetzt, wird die Flüssi von aufgelöstem $Mo_3Cl_2.Br+3HO$ gelb gefärbt, wäh das Bromkalium beim Filtriren rein weiss zurückbl Bei Gegenwart von der respectiven Säure werden sie Wasser unverändert gelöst und können somit ohne Sch rigkeit umkrystallisirt werden.

Es braucht schliesslich wohl kaum daran erinne werden, dass in den Lösungen dieser sämtlichen Der des Molybdänchlorürs, ganz wie bei den Bromverbin gen mit dem Brom der Fall war, durch *Silbersalz* n der ganze Chlorgehalt ausgefällt werden kann. Z. B. v es zur salpetersauren Lösung des letztgenannten Do salzes gesetzt wird, lässt sich die Reaction auf folg Weise bezeichnen:

$$(Mo_3Cl_2.Br+KBr)+2AgO,NO_5=2AgBr+KO,N$$
$$+Mo_3Cl_2.O+NO_5.$$

Das $Mo_3Cl_2.O$ bleibt meistentheils vollständig, in der lpetersäure gelöst, wie man annehmen kann, damit ein eht zersetzbares Salz bildend.

Die saure Auflösung einer dieser Verbindungen nn Tage lang mit *Schwefelwasserstoff* behandelt werden, ne sich merkbar zu zersetzen. Die alkalische Lösung rd nach und nach zerstört.

Blutlaugensalz giebt keine Fällung.

Zur leichteren Uebersicht führe ich die mir bis jetzt kannten *Derivate des Molybdänchlorürs* oder Verbindungen s *Chloromolybdäns* noch einmal an:

$Mo_3Cl_2.O + 3HO$
$Mo_3Cl_2.O + 9HO$
$Mo_3Cl_2.Cl + 3HO$
$Mo_3Cl_2.Cl + 6HO$
$Mo_3Cl_2.Cl + KCl + 2HO$
$Mo_3Cl_2.Cl + NH_4Cl + 2HO$
$Mo_3Cl_2.Br + 3HO$
$Mo_3Cl_2.Br + 6HO$
$Mo_3Cl_2.Br + KBr + 2HO$
$Mo_3Cl_2.Br + NH_4Br + 2HO$
$Mo_3Cl_2.J + 3HO$
$Mo_3Cl_2.J + 6HO$
$Mo_3Cl_2.J + KJ + 2HO$
$Mo_3Cl_2.J + NH_4J + 2HO$

ozu noch gezählt werden könnten die meiner Auffassung ch als basische Salze zu bezeichnenden Verbindungen, lche beim Zerlegen durch Wasser entstehen, wie z. B.

$Mo_3Cl_2.Br + Mo_3Cl_2.O + 6HO$ u. s. w.

Ich möchte hier auf die eigenthümliche Regelmässigit des Wassergehaltes in diesen verschiedenen Verbinngen die Aufmerksamkeit richten. Allerdings muss sich m Ueberblicke der obigen Reihe von selbst die Bemerng darbieten, dass die somit nie fehlenden 3 Aeq. Wasser, sich, wenn mehrere, und dann immer in einfachen ltipeln davon (6,9), vorhanden sind, wenigstens am stärk-

sten gebunden erweisen, in den Doppelsalzen, so zu sagen, durch das Alkalisalz ergänzen. Die Zerlegung dieser Salze durch Wasser, die soeben angeführt wurde, könnte demnach gerade aus als ein Austauschen des Alkalisalzes gegen das gleichwerthige Aequivalent Wasser angesehen werden, z. B.: $(Mo_3Cl_2.Br + KBr + 2HO) + HO = (Mo_3Cl_2.Br + 3HO) + KBr$. Indessen lege ich auf diese Bemerkungen keinen besonderen Werth. Es lässt sich übrigens gar nicht verneinen, dass die fortgesetzte Prüfung möglicherweise eine Correction des Wassergehaltes auf 2 Aeq. bei einigen Verbindungen nöthig machen könne. Ein plus oder minus von 1 Aeq. HO äussert oft auf die procentische Zusammensetzung geringen Einfluss.

Der vorliegende Aufsatz hat einen weit grösseren Umfang erhalten als in meinem anfänglichen Plan lag; ich konnte aber, um die darin ausgesprochenen Ansichten zu unterstützen, keinen wichtigeren Umstand ganz unberührt übergehen. Indessen will ich doch hiermit nur eine vorläufige Mittheilung geliefert haben, da mir noch vielerlei Untersuchungen übrig bleiben, z. B. betreffend das Verhalten der supponirten Radicale zu mehreren einfachen oder zusammengesetzten Salzbildern wie Fluor, Cyan, Kieselfluor, Ferrocyan u. s. w. (Die Existenz von Fluorverbindungen ist z. B. nicht zu bezweifeln); geschweige denn, dass die mir schon bekannten Verbindungen, mit O, Cl, Br, J, besonders die complicirten Zersetzungsproducte durch Wasser, eine viel vollständigere Untersuchung erlauben, vorzüglich was die analytischen Bestimmungen betrifft. Es bleibt mir doch die Hoffnung, dass, was ich schon mitgetheilt habe, wenigstens diese ungewöhnliche Art von Haloidmetallen nicht ganz im Dunkeln liegen lassen werde.

Der Kürze wegen und um den Zusammenhang nicht wiederholt zu stören, habe ich bisher keine Analysen angeführt. Dass doch den obigen Angaben die analytische Begründung nicht gänzlich abgehe, will ich beispielweise einige der schon angestellten Analysen der wichtigeren

Verbindungen mittheilen, wobei ich die Auswahl so treffen will, dass wenigstens eine jede vorzüglichere Gruppe ihren Vertreter findet.

Es wird indessen demzufolge nöthig, meine analytischen Methoden kurz auseinanderzusetzen.

Im Allgemeinen habe ich die Analysen, die sich kaum minder zeitraubend als die Darstellung des Materiales erwiesen, auf folgende Weise ausgeführt.

Um erstens die Verbindungen zu decomponiren, was zum Freimachen des Molybdäns und der grössten Quantität von Salzbilder durchaus nöthig war, wurde entweder mit einer concentrirten Lösung von Alkali längere Zeit gekocht oder mit kohlensaurem Natron-Kali so lange geschmolzen, bis die sich anfangs abscheidenden schwarzen Körner von MoO gänzlich verschwunden waren.

Die letztere Methode ist in so fern besser, weil bei klarer Schmelze die Zersetzung vollständig sein muss, während bei jener eine kleine Menge von der Verbindung sehr leicht unzersetzt in Lösung geht, was ohne gehörige Vorsicht, d. h. wenn man nicht die filtrirte alkalische Flüssigkeit wiederholt eindampft und mit Alkali kocht, einen recht erheblichen Einfluss auf die Resultate üben kann. Weil doch beim Operiren auf nassem Wege das Molybdän als unlösliches Oxydulhydrat entfernt wird (allerdings wird bei dem fortgesetzten Kochen eine kleine Menge oxydirt und als Oxyd oder Säure in Lösung geführt, wesshalb das geglühte Oxydul niemals die wahre Menge des Metalles angeben kann), wendete ich diese Art von Zersetzung an, um unmittelbar die *Salzbilder* zu bestimmen, was übrigens nach bekannten Methoden geschah, nämlich Chlor und Brom durch Erhitzen der gemengten Silbersalze in Chlorgas; Chlor und Jod, Brom und Jod auf gleiche Weise oder als getrenntes Palladium- und Silbersalz.

Für die Bestimmung des *Molybdän* wurde aus angeführten Gründen die Zersetzung auf trockenem Wege gewählt; das geschmolzene Gemenge von haloid- und molybdänsaurem neben kohlensaurem Alkali in verdünnter Salpetersäure gelöst; die klare Auflösung stark ammo-

niakalisch gemacht und mit Schwefelwasserstoff übersättigt; das mit Salpetersäure gefällte MoS_2 in gewogenem Filter bei 100° getrocknet, nachher in Wasserstoff geglüht und als MoS_2 gewogen.

Bei Gegenwart von *Kalium* wurde nach der erstgenannten Methode kaustisches Natron zur Zersetzung benutzt; nach Fällen der Salzbilder und Entfernen der angewandten Metalle (Silber und Palladium) als Palladiumsalz das Kalium abgeschieden.

Ammonium habe ich bis jetzt nur qualitativ bestimmt, quantitativ berechnet.

Am schwierigsten war die genaue Bestimmung des *Wassers*, da es erst bei hoher Temperatur vollständig entweicht, und, wie schon gesagt, unter kaum vermeidlicher Zersetzung der Verbindung, indem sich je nach der Schnelligkeit des Erhitzens ein grösserer oder kleinerer Theil des Wassers (bei gehöriger Vorsicht doch sehr wenig) mit der Haloidverbindung zu Wasserstoffsäure und Oxyd umsetzt (z. B. $Mo_3Cl_2.Br + HO = Mo_3Cl_2.O + HBr$ oder sogar $Mo_3Cl_2.Br + 3HO = 3MoO + 2HCl + HBr$). Wird also das Wasser besonders aufgefangen und als solches gewogen, wird zu wenig erhalten, wenn man nach dem Glühverluste rechnet, zu viel. Um diese Fehlerquellen zu beschwichtigen, wurde die Substanz in einer Kugelröhre über Kohlensäure bei sehr allmählich erhöhter Temperatur bis constantes Gewicht, zuletzt bei Glühhitze, erwärmt; die mit der Kohlensäure entströmenden Gase in Silberlösung geleitet; aus der entstehenden Fällung die Menge der abgeschiedenen Salzbilder bestimmt; diese Quantität, statt der entsprechenden Sauerstoffmenge, der rückständigen Substanz zugezählt und somit der wahre Wasserverlust ausgefunden. Wenn in der geringen Fällung zwei verschiedene Salzbilder vorkommen, war natürlich diese Bestimmungsweise besonders unbequem.

Wo ich in einzelnen Fällen diese Methoden abgeändert habe, will ich die näheren Details der Analyse wegen ihres eigenthümlichen theoretischen Interesses ausführlicher mittheilen.

Atomgewicht wie in meiner oben citirten Abhandlung

Ich lasse auch hier das Bromür und die davon ab-eleiteten Körper den Anfang machen:

Das ursprüngliche *Bromür* MoBr oder $Mo_3Br_2 . Br$.

	Berechnet.	Gefunden.
Mo	36,55	36,79
Br	63,45	61,20
	100,00	98,49

$Mo_3Br_2 . O + 9HO$

aus Kalilösung freiwillig und sehr schön krystallisirt:

	Berechnet.	Gef. Mittel aus 3 Analysen.
Mo	35,69	35,82
Br	41,32	41,78
O	2,06	—
$\dot{H}$	20,93	20,85
	100,00	

$Mo_3Br_2 . Cl + 3HO$:

	Berechnet.	Gef. Mittel aus 2 Analysen.
Mo	38,65	—
Br	44,72	43,57
Cl	9,92	8,74
$\dot{H}$	6,71	—
	100,00	

$Mo_3Br_2 . Br + 3HO$:

	Berechnet.	Gefunden.
Mo	34,11	36,64
Br	59,22	58,90
$\dot{H}$	6,67	—
	100,00	

Das Molybdän zeigt einen Gehalt von $Mo_3Br_2 . O$ an.

Substanz, wie die zwei vorigen, beim Uebersättigen er alkalischen Lösung mit der Säure (HJ) ausgefällt ntweder

) $2Mo_3Br_2 . J + Mo_3Br_2 . O + 9HO = 2(Mo_3Br_2 . J + 3HO)$
$+ (Mo_3Br_2 . O + 3HO) = Mo_3Br_2 . J_{\frac{2}{3}}O_{\frac{1}{3}} + 3HO$ oder

) $2Mo_3Br_2 . J + Mo_3Br_2 . O + 6HO = Mo_3Br_2 . J_{\frac{2}{3}}O_{\frac{1}{3}} + 2HO$.

	Berechnet a.	Berechnet b.	Gefunden.
Mo	33,51	34,27	34,25
Br	38,78	39,65	38,86
J	20,51	20,96	21,51
O	0,65	0,66	—
$\dot{H}$	6,55	4,46	—
	100,00	100,00	

Die letztere Formel entspricht wohl etwas genauer der Analyse; die unter a) angeführte scheint mir aber theoretisch wahrscheinlicher, da b) eine Verbindung von wasserfreier und wasserhaltiger Substanz voraussetzt*). Bei dem hohen Mischungsgewichte des Jods ist übrigens ein kleiner Fehler bei seiner Bestimmung von grossem Einflusse. Eine Annäherung zum richtigen Ausdrucke der Zusammensetzung scheint jedenfalls gefunden zu sein; was bei dergleichen Verbindungen (wovon auf der Bromseite diese als Beispiel dienen sollte), allerdings befriedigen muss.

Wegen der vielbesprochenen Schwierigkeit, das *Chlorür* rein zu erhalten und demzufolge auch scharf zu bestimmen, will ich seine Analyse vollständiger mittheilen.

Es war meine Aufgabe, theils den ganzen Chlorgehalt theils die wirkliche Gegenwart von beweglichem Chlor nachzuweisen.

Anal. 1. **0,240** Grm. von schwereren Einmengungen durch sorgfältiges Schlämmen befreites Präparat von schmutzig grüngelber Farbe wurde in höchst verdünnter Kalilauge gelöst (stärkere Lauge tropfenweise zum Wasser gesetzt, bis vollständige Lösung erfolgte); der graue, körnige Rückstand (dessen Aussehen also keineswegs durch Zersetzung von Sesquichlorür, welche viel schwieriger eintritt, entstandenes Oxydhydrat verrieth), auf gewogenem Filter bei **100°** getrocknet; seine gefundene Menge **0,020** Grm. abgerechnet; reines Präparat also **0,220**. Die schön gelbe Flüssigkeit mit mehr Alkali eingedampft, die schwarze Fällung abfiltrirt und die farblose Lösung wieder mit Al-

*) $2(Mo_3Br_2J + 3HO) + Mo_3Br_2O$, wenn nämlich die Zahl 3 beim Wasser wirklich constant auftritt.

ıli gekocht, bis sich keine schwärzlichen Flocken weiter ›schieden, dann mit Salpetersäure sauer gemacht; schliess-:h 0,356 Ag€l, enthaltend 0,088 €l, ausgefällt:

	$Mo_3€l_3$ Ber.	Gefunden.		$Mo_3€l_2.O$ Ber.
Mo	56,47	—		63,65
Cl	43,53	40,12		32,67
	100,00		O	3,68
				100,00

Anal. 2. 0,305 Grm. lieferten bei gleicher Behandlung)025 rückständige Substanz, also 0,280 reines Präparat. ie alkalische Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure in 'ossem Ueberschusse versetzt, die geringe Fällung (von $o_3€l_2.O + 3HO$) abfiltrirt und die klare gelbe, saure Lö-ıng mit Silbersalz gefällt und schnell filtrirt; das Chlor-lber, wiederholt in Ammoniak gelöst und mit Salpeter-ure gefällt, = 0,148 Grm. enthaltend 0,0366 €l.

	Berechnet.	Gefunden.
$Mo_3€l_2$	85,49	—
Bewegl. €l	14,51	13,07
	100,00	

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dass der unter-ıchte Körper jedenfalls den wahren Charakter des *Chloro-olybdänchlorides* besitzt, also $Mo_3€l_3$ wirklich enthält und ›gar in vorwaltender Menge. Die fehlenden 3½ p.C. Chlor :igen doch die Gegenwart von $Mo_3€l_2.O$ unzweideutig ı. Der richtigste Ausdruck für die Zusammensetzung ›r vorliegenden Substanz wäre demnach:

$$Mo_3€l_2.€l + xMo_3€l_2.O.$$

Das letzte Glied muss natürlicherweise als ganz zufällig ngesehen werden. Ist beim Glühen des Sesquichlorürs :de Spur von Feuchtigkeit entfernt, muss es auch ohne weifel gänzlich ausbleiben.

$Mo_3€l_2.€l + 6HO$

(lange Krystallnadeln.)

	Berechnet.	Gefunden.
Mo	46,28	44,73
€l	35,63	—
Ḣ	18,09	18,17
	100,00	

$$Mo_3Cl_2 . Br + 3HO$$

(Krystallschuppen, aus der Lösung des Chlorürs erhalt

	Berechnet.	Gef. Mittel aus 4 Anal.
Mo	43,72	43,70
Cl	22,44	22,43
Br	25,30	24,86
$\dot{H}$	8,54	8,50
	100,00	99,49

$$Mo_3Cl_2 . Br + 6HO$$

(ebenso aus der Lösung des Chlorürs erhalten, in Wa
äusserst leicht löslich, kurze Prismen.)

	Berechnet.	Gefunden.
Mo	40,28	40,10
Cl	20,67	—
Br	23,32	—
$\dot{H}$	15,73	—
	100,00	

$$Mo_3Cl_2 . Cl + NH_4Cl + 2HO.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Mo	43,73	—
Cl	44,89	44,37
NH_4	5,69	—
$\dot{H}$	5,69	—
	100,00	

$$Mo_3Cl_2 . Br + KBr + 2HO$$

(dreimal umkrystallisirt.)

	Berechnet.	Gefunden
Mo	32,43	—
Cl	16,64	16,59
Br	37,53	36,95
K	9,18	8,70
$\dot{H}$	4,22	—
	100,00	

$$Mo_3Cl_2 . Br + Mo_3Cl_2 . O + 6HO$$
$$= (Mo_3Cl_2 . Br + 3HO) + (Mo_3Cl_2 . O + 3HO)$$
$$(= Mo_3Cl_2 . Br_{\frac{1}{2}}O_{\frac{1}{2}} + 3HO)$$

aus der weingeistigen Lösung des $Mo_3Cl_2 . Br + 3HO$ Wasser gefällt, mit weingeistigem Wasser ausgesüsst:

	Berechnet.	Gefunden.
Mo	49,33	50,06
Cl	25,35	25,95
Br	14,27	14,27
O	1,12	—
Ḣ	9,36	—
	100,00	

Schliesslich will ich bei der Analyse einer der jodhal- ʒen Chlorverbindungen etwas länger verweilen, um da- it zum Schluss ein recht sprechendes Beispiel von den genthümlichen Reactionen und im Allgemeinen unge- öhnlichen Eigenschaften dieser gesammten Körper zu ɜfern.

Die Verbindung $Mo_3Cl_2 . J + 6HO$ war aus der stark ngedampften jodwasserstoffsauren Lösung des Chlorürs 'halten und bildete kleine, rothgelbe, gut ausgebildete, ırz prismatische Krystalle, seit Monaten ohne den Glanz ı verlieren aufbewahrt; bei Zusatz von Wasser in licht- elbes Pulver zergehend.

0,246 Grm. wurden in verdünnter Kalilauge gelöst, ie Lösung mit Salpetersäure übersättigt und von der ge- ngen Fällung (von $Mo_3Cl_2 . O + 3HO$) geklärt (bei einem nderen Versuche hielt sich die Lösung ganz klar. Wenn icht die Säure schnell genug vorwaltet, tritt die Fällung in und lässt sich nachher kaum auflösen). Die saure lüssigkeit gab mit Silbersalz 0,168 Grm. in gewogenem ilter bei 100° getrocknete Substanz.

Um den wahren Jodgehalt in dieser Fällung zu be- immen, da sie, als AgJ berechnet, ein zu hohes Re- ıltat (36,89 p.C. J) ergab, wurde sie sammt dem verbrann- n Filter mit kohlensaurem Natron-Kali geschmolzen; die ›m Silber abfiltrirte Lösung, nach Ansäuern mit verdünn- r Salpetersäure, mit salpetersaurem Palladium versetzt; lJ, bei 80° getrocknet, = 0,1125, enthält 0,0792 Grm. : 32,21 p.C. J. Nach Entfernen von Palladium durch :hwefelwasserstoff, dann von diesem durch schwefel- ıures Eisenoxyd und schliesslich vom gefällten Schwefel, ıb Silbersalz ferner eine Fällung von 0,015 AgCl, enth. 0037 Grm. = 1,51 p.C. Cl.

Die anfängliche Silberfällung enthielt also neben AgJ auch eine geringe Menge einer chlorhaltigen Substanz; ohne Zweifel $Mo_3Cl_2.O + 3HO$, dessen beginnendes Herausfallen aus der sauren Flüssigkeit, während dem ziemliche Zeit brauchenden Filtriren kaum zu verhindern ist. Die nach der letzten Chlorsilberfällung von Silber befreite Flüssigkeit nebst dem Schwefelpalladium gab auch wirklich etwas Molybdän zu erkennen.

Die vom Jodsilber filtrirte, noch stark gelbe, viel überschüssiges Silber enthaltende saure Flüssigkeit wurde über dem Wasserbade mehrere Stunden erwärmt, bis die Flüssigkeit, was schon nach kurzer Zeit geschah, ganz farblos erschien und die hochgelbe, körnige Fällung von $Mo_3Cl_2.O + 3HO$*) ohne *merkbare* Einmengung von Chlorsilber sich vollständig abgesetzt hatte; die Fällung darnach aufs Filter genommen, ausgesüsst, getrocknet und mit kohlensaurem Natron geschmolzen; die von dem geringen rückständigen Silber filtrirte Lösung sauer gemacht und mit Silbersalz versetzt; AgCl mehreremale in Ammoniak gelöst, = 0,156 Grm., enthaltend 0,0385 Grm. = 15,68 p.C. Cl.

Bei der fortgesetzten Erhitzung mit zuletzt stark concentrirter Salpetersäure bei Gegenwart von Silbersalz war also (wenigstens dem Anscheine nach) nur ein geringerer Theil (durch Wägen des Silbers wäre die Menge leicht zu bestimmen) von $Mo_3Cl_2.O$ zersetzt. Die Flüssigkeit gab nachher starke Fällung mit HCl, so dass Silber genug vorhanden war.

Die gesammte Quantität gefundenes Chlor war also 17,19 (15,68 + 1,51) p.C. Es lässt sich aber mit aller Wahrscheinlichkeit sehr leicht berechnen, dass zu wenig gefunden ist:

0,0792 Grm. J (aus PdJ gefunden) geben 0,147 AgJ, 0,0037 Cl ebenso 0,013 ($Mo_3Cl_2.O + 3HO$), also AgJ + ($Mo_3Cl_2.O + 3HO$) = 0,160. Das anfänglich gefundene Gemenge war aber 0,168; 0,008 Grm. sind also verloren

*) Die wahre Natur dieser bei Gegenwart von Silbersalz ausgefällten Substanz ist doch immer noch zweifelhaft.

gegangen. Berechnet man darin aus dem der Formel nach fehlenden 0,0007 Grm. J, 0,0012 Grm. AgJ, bleibt für $Mo_3Cl_2.O + 3HO$ 0,0068 Grm. zurück. Diess enthält aber 0,0019 Grm. d. h. 0,77 p.C. Cl, was die Summe zu 17,96 p.C. ergänzt. Also

$$Mo_3Cl_2.J + 6HO.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Mo	35,44	—
Cl	18,18	17,19 (17,96)
J	32,53	32,21
$\dot{H}$	13,85	—
	100,00	

Dass ich von dieser Analyse so weitläufige Rechenschaft gegeben habe, möchte in der Wichtigkeit der daraus hervorgehenden Thatsachen seine volle Entschuldigung finden.

Die aus dem Molybdänchlorür und -bromür sowie aus den gesammten abgeleiteten Körpern beim vollständigen Zersetzen mittelst kaustischem Alkali entstehende schwarze Substanz habe ich im Vorigen als einfaches Molybdänoxydulhydrat (MoO,HO) angenommen. Es bleibt aber die Möglichkeit, dass die zusammengesetzte Atomgruppe, im Hauptsächlichsten unzerstört, ihren früheren Charakter noch behalte, d. h. dass die Substanz der Formel $Mo_3O_2.O + 3HO$ rationell entspreche. Für jetzt muss ich diese interessante Frage ganz unentschieden lassen, da mir noch die gründlichere Untersuchung fehlt. Ebenso muss ich vom Vorgange beim fortgesetzten Einwirken des Silbersalzes (z. B. auf $Mn_3Cl_2.O$) bis auf Weiteres die Erklärung aussetzen. Allerdings ist er bei weitem complicirter als im Voraus anzunehmen wäre.

XXIII.
Ueber Filtration der Luft in Beziehung auf Fäulniss, Gährung und Krystallisation.

Von

H. Schröder.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 35.)

Im Anschluss an seine früher in Gemeinschaft mit Dusch angestellten Experimente (s. dies. Journ. LXI, 485) veröffentlicht der Verf. eine Reihe neuer, die zwar die geheimnissvolle Wirkung nicht genügend aufklären, aber ein Beitrag bemerkenswerther Thatsachen sind.

1) Frisches *Eiweiss* wurde sowohl unverdünnt, als mit Wasser vermischt in einem Kolben gekocht und während des Kochens der Hals mit einer etwa 1 Zoll langen Schicht Baumwolle lose verstopft und dann — der Verf. nennt diess „unter Baumwolle" — erkaltend sich selbst überlassen. Nach 28 Tagen bei + 10—15° R. war das Eiweiss noch vollkommen unverändert, während das in einem Gegenversuch gleichzeitig ohne Baumwolle hingestellte nach 8 Tagen anfing zu faulen. Dieselbe Zeit war erforderlich, um das von seinem Baumwollenverschluss befreite Eiweiss auch in Fäulniss zu versetzen.

Die Frage, ob vielleicht die Ursache der Fäulniss Ozon sei, beantwortete ein Versuch verneinend. Es wurde durch Baumwolle filtrirte Luft in ein Gefäss geleitet, wo sie sich mit elektrolytischem Knallgas mischte und dann in den Eiweisskolben eintrat, der mit dem Aspirator durch ein mit Baumwolle gefülltes Rohr in Verbindung stand. Nach 38 Tagen war das Eiweiss unverändert.

2) *Eigelb* gab zweifelhafte Resultate. Meistens zersetzte es sich unter Baumwolle eben so schnell als an der Luft und dabei entstanden Vibrionen. Einmal blieb mit Wasser vermischtes und längere Zeit bis 100° erhitztes Eigelb und eben so das in einem Rohre bis 160° erhitzte und *dann im Kolben* wieder aufgekochte Eigelb 2 Monate völ-

ig unverändert. Es ist fraglich, ob langes Erwärmen bei oder kürzeres über 100° stets das Eigelb unter Baumwolle egen Fäulniss schützt.

3) *Milch* verhält sich ähnlich wie Eigelb, die Fäulniss ritt jedoch ohne Schimmelbildung ein. Einmal jedoch ielt sich Milch 2 Monate lang frisch.

Um zu sehen, wie die einzelnen Bestandtheile der Milch in filtrirter Luft sich verhalten, wurde frische Milch nit Essigsäure gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und völg ausgewaschen. Der so bereitete fetthaltige Käsestoff rhielt sich unter Baumwolle 2 Monate lang ganz unverndert. Das Filtrat von dem mittelst Essigsäure erzeugen Coagulum wurde gekocht und das hierbei sich ausscheidende eiweissartige Caseïn, eben so behandelt, verielt sich wie das vorige fetthaltige. Endlich wurde die ssigsaure vom fetthaltigen Käsestoff abfiltrirte Flüssigkeit gekocht und sammt dem entstandenen Niederschlag unter Baumwolle aufbewahrt. Auch sie blieb unverändert, weigstens war keine Milchsäure darin nachzuweisen. Warum ich die ganze Milch nicht unzersetzt erhält, während diess hre einzelnen Bestandtheile thun, dafür liegt auch nicht die geringste Vermuthung vor.

Fetthaltiges Caseïn, mit Rohrzuckerlösung versetzt, hielt sich zwei Monate lang ganz unversehrt unter Baumwolle, ohne diese schimmelte die Flüssigkeit und enthielt Milchsäure aber keine flüchtige Säure.

4) *Fleisch* wurde, an einem Faden hängend, in einem Kolben mit Wasserdampf längere Zeit behandelt und unter Baumwolle stehen gelassen. Von mehren Versuchen gelang nur in einem die Conservation. Das Fleisch war weich, wasserhaltig und ganz frisch erhalten. Bei Gelegenheit beobachtete der Verf., dass gekochtes Fleisch, an einem Faden hängend, später in Fäulniss übergeht, als liegendes.

Die früher (a. a. O.) angeführten Versuche mit Fleisch und Fleischbrühe gaben bei Wiederholungen nicht immer wieder dieselben Resultate. Es scheint ohne Fäulniss eine Veränderung vor sich zu gehen, die ein Zerfallen der Faser nach sich zieht; es steigen mit Gasblasen einzelne

Brocken an die Oberfläche und senken sich wieder und die Brühe riecht wie Leim, giebt ein ammoniakalisches Destillat und einen sauren Rückstand. Die Fleischbrühe, Monate lang unter Baumwolle aufbewahrt, und widerlich fettig riechend verliert diesen Geruch an frischer Luft schnell, entwickelt nach einigen Tagen Mostgeruch und nach 8 Tagen riecht sie stinkend faulig.

5) *Fibrin* von Kalbsblut, mit Wasser geknetet und gereinigt, mit verdünnter Schwefelsäure, Alkohol und Aether behandelt und mit Wasser ausgewaschen, blieb 1½ Jahre lang unter Baumwolle unverändert.

6) *Hühnerblut* mit Wasserdampf coagulirt blieb 41 Tage unter Baumwolle unverändert, reagirte neutral und roch wie frisches Hühnerfleisch. An frischer Luft ging es erst nach 11 Tagen in Fäulniss über.

7) *Harn*, gekocht, hielt sich unter Baumwolle 1½ Jahre unverändert; er reagirte schwach sauer und auf Harnstoff wie ursprünglich.

8) *Stärkekleister* verhielt sich nach 2 Monaten eben so.

Die vorstehenden Versuche lassen es unentschieden, welche Körper beim Durchgange der Luft durch Baumwolle zurückgehalten werden, wenn dadurch Gährung und Fäulniss verhindert wird; sie zeigen aber, dass Schimmelbildung nur durch Keime oder Sporen, die die Luft zuführt, eingeleitet wird. Es scheint zwar, als ob gewisse specifische Gährungs- und Fäulnisserscheinungen durch specifische in der Luft zugeführte miasmatische Keime ihre Erklärung fänden, aber da ähnliche Erscheinungen auch bei Krystallisationen stattfinden, so kann sich schwer erklären, wie hierbei miasmatische Keime wirksam sein sollten.

Die bekannten Versuche mit übersättigten Salzlösungen gelingen eben so gut in mit Baumwolle verstopften Gefässen als nach den bisherigen Methoden. So hat es der Verf. mit Glaubersalz, Bittersalz und Soda beobachtet. Auch am Kochsalze zeigt es sich bei tiefer Temperatur. Wird gesättigte Kochsalzlösung kochend mit Baumwolle verstopft und dann nach der Abkühlung in eine Frostmi*schung von* —19° C. gesteckt, so krystallisirt nichts, bis

der Baumwollenpfropf herausgenommen wird. Dann schiessen sogleich Krystalle von wasserhaltigem Chlornatrium an. Destillirtes Wasser lässt sich nicht abkühlen ohne zu gefrieren, aber Brunnenwasser wird bei — 6 bis 9° C. noch nicht fest, sogleich jedoch, wenn der Baumwollenpfropf abgenommen wird.

Die Krystallisation hervorbringende Eigenschaft frischer Luft lässt sich schwerlich auf feste in ihr schwebende Körperchen zurückführen. Denn eine übersättigte Lösung von 2 Th. krystallisirter Soda in 1 Th. Wasser krystallisirt oft nicht, wenn die verschiedensten Stoffe, amorphe und krystallisirte, organische und unorganische, hineingebracht werden. Tritt Krystallisation ein, so ist es mehr oder weniger ein Zufall. Alle diese fremden Stoffe sind jedoch stets wirkungslos, wenn sie nicht vorher einige Zeit mit frischer Luft in Berührung oder wenn sie vorher erhitzt oder in abgesperrter Luft getrocknet waren. Dagegen ruft ein Krystall der Substanz selbst, die in Lösung ist, stets die Erstarrung hervor, mag er erhitzt oder selbst oberflächlich geschmolzen sein oder nicht.

Der Verf. nennt die Krystallisation hervorrufende Wirkung Induction und meint, dass es eine stärkere und schwächere gebe, von denen erstere die minder löslichen Hydrate, letztere die löslicheren zur Ausscheidung bringe. Aus concentrirteren Lösungen bilden sich in filtrirter Luft die nämlichen Krystallisationen wie aus verdünnteren an freier Luft und aus verdünnteren fallen selbst in filtrirter Luft dieselben bei tieferer Temperatur heraus. Die inducirende Wirkung ist demnach durch den Baumwollenverschluss nicht ganz aufgehoben, sondern nur geschwächt. Dafür sprechen auch folgende Versuche.

Aus übersättigter Glaubersalzlösung scheidet sich unter Baumwolle das leichter lösliche Hydrat $\dot{\mathrm{Na}}\dddot{\mathrm{S}}+7\dot{\mathrm{H}}$ aus, an freier Luft $\dot{\mathrm{Na}}\dddot{\mathrm{S}}+10\dot{\mathrm{H}}$. Aus übersättigter Sodalösung bildet sich unter Baumwolle das Salz $\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\mathrm{C}}+7\dot{\mathrm{H}}$, bei sehr niederer Temperatur oder an freier Luft $\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\mathrm{C}}+10\dot{\mathrm{H}}$. Das Salz mit 7 At. $\dot{\mathrm{H}}$ entsteht aber auch durch Induction, wenn man in einen Kolben, in welchem sich dasselbe aus-

geschieden befindet, einen vorher erhitzten Glasstab eintaucht und mit diesem dann in andere übersättigte Sodalösungen hineinfährt. So gelang es dem Verf. in 6 Lösungen die Krystalle $\dot{Na}\ddot{C}+7\dot{H}$ hervorzurufen. Dieselben bilden sich aber auch oft durch Berührung der Lösung mit irgend einem an der Luft gelegenen festen Körper und das gewöhnliche Salz scheidet sich erst nach Stunden oder Tagen aus.

Aus übersättigten Bittersalzlösungen scheidet sich unter Baumwolle nach längerer Zeit oder bei niedriger Temperatur oder starker Concentration das leichter lösliche Salz $\dot{Mg}\dddot{S}+6\dot{H}$ aus, welches nicht selten unter Baumwolle in das schwerer lösliche $\dot{Mg}\dddot{S}+7\dot{H}$ übergeht.

Aus übersättigten Zinkvitriollösungen krystallisirt unter Baumwolle eine leichter lösliche Modification des Salzes $\dot{Zn}\dddot{S}+7\dot{H}$ heraus, während die schwerer lösliche gewöhnlich von derselben Zusammensetzung erst in freier Luft oder durch Berührung mit festen Körpern entsteht oder auch durch Umsetzung der erstern in die letztere Modification.

Eine ähnliche schwächere oder stärkere Induction zeigt sich auch in Bezug auf Gährung und Fäulniss in den verschiedenen oben beschriebenen Versuchen mit filtrirter Luft. Diese verhindert nicht die Zersetzung der sehr leicht zerstörbaren Substanzen wie Milch und Eigelb, aber die der schwerer zersetzbaren.

XXIV.
Notizen.

1) *Ueber Borverbindungen.*

C. A. Martius hat einige Verbindungen des Chlorbors mit andern Körpern und des Bors mit Platin untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 79.)

Borchlorid-Cyanchlorid, $BCl_3 + CyCl$, entsteht, wenn zu abgekühltem Chlorbor getrocknetes Chlorcyangas geleitet wird. Die Flüssigkeit wird unter starker Wärmeentwicklung in eine weisse lockere krystallinische Substanz verwandelt, die aus etwa überschüssigem Chlorbor sogar in kleinen farblosen Prismen sich ausscheidet. Diese rauchen an feuchter Luft, riechen nach Chlorcyan und zersetzen sich mit Wasser in Borsäure, Chlorwasserstoff und Chlorcyan; sie sublimiren erst bei ziemlich hoher Temperatur und nicht ganz unzersetzt. Die Zusammensetzung nach obiger Formel verlangt 59,4 p.C. Chlor für BCl_3 und 19,8 p.C. für CyCl, gefunden wurde für ersteres 61,3, für letzteres 18,3.

Borchlorid-Ammoniak, $2BCl_3 + 3NH_3$, ist schon als weisses Pulver von Berzelius beschrieben. Der Verf. erhielt sie durch Sättigen des Chlorbors mit trocknem Ammoniakgas. Das fein krystallinische Pulver raucht nicht an der Luft, sublimirt unverändert und zersetzt sich mit Wasser in Borsäure, Chlorwasserstoff und Salmiak. Wird die Verbindung mit Ammoniakgas durch ein glühendes Rohr geleitet, so bildet sich Stickstoffbor. Die Rechnung für obige Formel verlangt 74,47 p.C. Chlor und 17,79 p.C. Ammoniak, gefunden wurde 74,41 Cl und 17,77 NH_3.

Borchlorid-Cyanwasserstoff bildet sich auf eine der Darstellung der vorigen Verbindung analoge Art als feste Substanz. Diese wandelt sich jedoch schnell in eine braune Flüssigkeit um, welche der Verf. nicht untersucht hat.

Borplatin. Wöhler und Deville haben Platinschwamm und amorphes Bor unter einer Boraxdecke zu Kugeln geschmolzen und diese mit Borzusatz nochmals unter Boraxdecke in einem Kohlentiegel in starkem Feuer zu einer Masse zusammengeschmolzen, welche letztere der Verf. analysirt hat.

Die Legirung war gut geflossen, von der Farbe des Platins, einem spec. Gew. = 17,32, treppenförmig krystallinisch und so spröde, dass sie durch einen Hammerschlag zersprang und sich leicht zu feinem Pulver zerreiben liess. Sie löste sich nur langsam in Königswasser und gab eine Quantität Kalium-Platinchlorid, aus welchem sich 91,8 p.C.

Platin berechnen. Die Legirung Pt_2B würde 90 p.C. Platin enthalten.

---

2) *Zersetzung des Quecksilbercyanids durch die Jodüre von Methyl, Aethyl und Amyl.*

Schlagdenhauffen hat darüber folgende Beobachtungen gemacht (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVII.* (*No.* 19.) *p.* 740.)

Wenn man eine alkoholische Lösung von Quecksilbercyanid und Jodäthyl langsam verdampfen lässt, so bilden sich kleine rothe Krystalle, dieselben entstehen gleichfalls, wenn man die zwei Lösungen zusammen kocht und sie der freiwilligen Verdunstung überlässt, sie bilden dann an dem Rand der Schale einen Reif von prismatischen Krystallen. Das Cyanid wird also von dem Jodäthyl zersetzt unter Bildung von Quecksilberjodid und Cyanäthyl. Auf folgende Weise erhielt der Verf. eine vollständige Zersetzung.

Als er 4,78 Grm. Quecksilbercyanid, 4,62 Grm. Jodäthyl und 30 Grm. Alkohol in einer zugeschmolzenen Röhre im Oelbade auf 120° erhitzte, löste sich alles Cyanid, die Flüssigkeit wurde gelblich und nach Verlauf einer halben Stunde hatten sich in der Röhre schöne gelbe Krystalle von Quecksilberjodid abgeschieden, die nach dem Erkalten und Oeffnen der Röhre durch Filtration getrennt wurden. Die filtrirte Flüssigkeit wurde destillirt, wobei sich noch etwas Quecksilberjodid abschied; während der Alkohol überdestillirte, ging gleichzeitig ein lauchartig riechendes Product über. Das alkoholische Destillat war neutral und gab mit Kalium behandelt, bei Gegenwart eines Eisenoxydulsalzes, einen reichlichen blauen Niederschlag.

Der Versuch beweist also, dass bei einer Temperatur von 120° und bei geeignetem Druck das Quecksilbercyanid durch Jodäthyl zersetzt wird und die Doppelzersetzung in Quecksilberjodid und Cyanäthyl sehr vollständig vor sich geht.

Zwei ähnliche Versuche mit Jodmethyl und Jodamyl führten zu analogen Resultaten und es können daher diese

Zersetzungen durch die allgemeine Formel ausgedrückt werden:

$$C_nH_{n+1}J + CyHg = JHg + C_nH_{n+1}Cy.$$

---

3) *Neues Reagens auf Alkaloide.*

Aehnlich wie die Molybdänsäure-Phosphorsäure bei Anwesenheit von Ammoniak (s. dies. Journ. LXXI, 498), wirkt nach F. Schulze (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 177) ein Gemisch von Phosphorsäure und Antimonsäure, welches man erhält, wenn in Phosphorsäure so lange Antimonsuperchlorid eingetröpfelt wird, bis sich ein Niederschlag zu bilden beginnt. Die so erhaltene Flüssigkeit giebt mit Ammoniaksalzen wie mit den meisten Alkaloiden flockige Niederschläge, die meistens schmutzig-weisslich oder gelblich gefärbt sind, beim Brucin aber charakteristisch rosenroth. In einer Lösung von 1 Th. salzsaurem Brucin in 1000 Th. Wassers löst sich der anfangs entstandene rosenrothe Niederschlag beim Erhitzen auf, scheidet sich aber nachher um so reichlicher wieder aus und die überstehende Flüssigkeit wird intensiv carmoisinroth. In 10000 facher Verdünnung erscheint noch eine fleischfarbige Trübung, die beim Erhitzen an Intensität der Farbe zunimmt.

Die Grenze der Reactionen hat der Verf. für nachstehende Alkaloide geprüft, die Farbe des Niederschlags ist in Klammern dahinter bemerkt:

Strychnin, als salpetersaures Salz, $\frac{1}{1000}$ (gelblich-weiss), $\frac{1}{10000}$ (weisslich), $\frac{1}{25000}$ Trübung.

Chinin $\frac{1}{1000}$ (hell-gelblich-weiss), $\frac{1}{5000}$ Opalisirung.

Cinchonin $\frac{1}{1000}$ (bläulich-weiss), $\frac{1}{5000}$ schwache Trübung.

Veratrin $\frac{1}{1000}$ (schmutzig-weiss), $\frac{1}{5000}$ Opalisirung.

Narcotin $\frac{1}{1000}$ (gelblich-weiss), $\frac{1}{5000}$ starke Trübung, $\frac{1}{25000}$ Opalisirung.

Morphin $\frac{1}{1000}$ keine Reaction mehr.

Codeïn $\frac{1}{1000}$ (schmutzig-weiss), starke Trübung.

Nicotin $\frac{1}{250}$ schwache Trübung.

Coniin $\frac{1}{250}$ schwaches Opalisiren.

Atropin $\frac{1}{1000}$ (weiss), starker Niederschlag, $\frac{1}{5000}$ schwache Trübung, stärker im Kochen.

Digitalin $\frac{1}{1000}$ geringe Trübung, im Kochen Niederschlag.

Aconitin $\frac{1}{1000}$ (weiss), starker Niederschlag, $\frac{1}{5000}$ Trübung, $\frac{1}{25000}$ Opalisirung.

Piperin (gelb), selbst bei starker Verdünnung.

Caffein und *Theobromin* bei $\frac{1}{1000}$ keine Reaction.

Der Verf. meint, dass das genannte Reagens nur beim Atropin empfindlicher ist als die Phosphorsäure-Molybdänsäure, sonst letztere den Vorzug verdient.

Wenn die Phosphorsäure-Antimonsäure eingedampft wird, so entweicht die Salzsäure und der glasige Rückstand reagirt nicht mehr auf Alkaloide, auch wenn man die verlorne Salzsäure wieder ersetzt.

---

4) *Ueber die Bereitung des Curare*

hat Boussingault von einem Reisenden Namens Milleroux folgende Mittheilung erhalten (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVII.* (*No.* 24.) *p.* 973.)

Es scheint hiernach nicht mehr zweifelhaft zu sein, dass das Urari- oder Kurari-Gift aus den Wäldern von Guyana und das Curare vom oberen Orinoco nur der eingetrocknete Saft der Rinde gewisser Lianen ist, die zu den Strychneen gehören.

Die auffallenden Wirkungen des Giftes an den Pfeilspitzen der Indianer hat Milleroux während eines mehrjährigen Aufenthalts in Brittisch-Guyana und bei einem Ausflug auf den hohen Mazarony kennen gelernt, wo er auch von den Accaways-Indianern selbst einen halben Flaschenkürbiss voll Urari erhielt. Der Durchmesser dieses kleinen Gefässes beträgt 55 Mm., seine Tiefe 50 Mm. Das Urari wurde noch warm und flüssig eingefüllt und hat gegenwärtig harzige Consistenz.

XXV.
Ueber die gegenseitige Katalyse einer Reihe von Oxyden, Superoxyden und Sauerstoffsäuren und die chemisch gegensätzlichen Zustände des in ihnen enthaltenen thätigen Sauerstoffes.

Von

C. F. Schönbein.

(Aus d. Verhandl. d. Naturf. Gesellsch. zu Basel.)

Der völligen Unwissenheit wegen, in welcher wir dermalen noch über die nächste Ursache der sogenannten katalytischen Phänomene uns befinden, wie auch der an Gewissheit grenzenden Wahrscheinlichkeit halber, dass aus der Aufhellung dieses Dunkels ein nicht kleiner Gewinn für die theoretische Chemie erwachsen würde, ist meinem Dafürhalten nach das bezeichnete Erscheinungsgebiet der Aufmerksamkeit des chemischen Forschers ganz besonders werth.

Es haben desshalb auch schon seit Jahren vor allen diejenigen chemischen Berührungswirkungen, an welchen der Sauerstoff betheiliget ist, mein Interesse auf das Lebhafteste in Anspruch genommen, und ich hoffe, dass es mir gelungen sei, durch die Ermittlung einer Reihe neuer Thatsachen einen Theil des bisher so räthselhaften Feldes der chemischen Contactsphänomene dem Verständniss etwas näher gebracht zu haben.

Vor längerer Zeit schon habe ich es versucht, eine Anzahl den Sauerstoff betreffender katalytischer Erscheinungen auf allotrope Modificationen dieses Elementes zurückzuführen, und ich erlaube mir hier auf die Abhandlung „Ueber den Zusammenhang der katalytischen Phänomene mit der Allotropie" zu verweisen, welche sich im ersten Hefte der Poggendorff'schen Annalen vom Jahrgang 1857 abgedruckt findet.

Ehe ich jedoch in weitere Erörterungen über diesen Gegenstand eintrete, wird es wohl sachdienlich sein, die von mir in neuester Zeit ermittelten Thatsachen mitzutheilen, von denen ich glaube, dass sie in naher Beziehung zu der vorliegenden Frage stehen.

Bekanntlich hat schon Thenard beobachtet, dass das Wasserstoffsuperoxyd die Oxyde der edlen Metalle vollständig reducire, wie es auch dem französischen Chemiker nicht entgangen ist, dass HO_2 und PbO_2 in Bleioxyd, Wasser und Sauerstoffgas sich umsetzen. Wöhler hat gezeigt, dass das Gleiche der Fall sei mit HO_2 und MnO_2, und überdiess noch die in theoretischer Hinsicht so äusserst wichtige Thatsache ermittelt, dass zur vollständigen gegenseitigen Katalyse dieser beiden Superoxyde von Jedem derselben ein Aequivalent erfordert werde.

Ganz in die gleiche Klasse der chemischen Contactsphänomene gehören nach meinem Ermessen die im Nachstehenden beschriebenen Thatsachen.

Ozonisirter Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd. Wird unter dem Berührungseinflusse des Phosphors atmosphärischer Sauerstoff so stark ozonisirt, dass ein in ihn gehaltener Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapieres augenblicklich tief schwarzblau sich färbt und schüttelt man diesen, durch Wasser von jeder Säurespur vorher befreiten Sauerstoff mit Wasserstoffsuperoxyd zusammen, so verschwindet bald im Versuchsgefässe der so eigenthümliche Ozongeruch und hat besagter Sauerstoff zu gleicher Zeit auch das Vermögen eingebüsst, das vorhin erwähnte Reagenspapier zu bläuen, die Indigotinctur zu zerstören oder irgendwelche der bekannten Oxydationswirkungen des ozonisirten Sauerstoffes hervorzubringen.

Behandelt man eine gegebene Menge Wasserstoffsuperoxydes mit einer hinreichend grossen Quantität ozonisirten Sauerstoffes, so wird dasselbe zu HO reducirt, aus welchen Thatsachen erhellt, dass bei der Einwirkung beider Substanzen auf einander der ozonisirte Sauerstoff in gewöhnlichen übergeführt und auch der im Wasserstoff-

superoxyd enthaltene active Sauerstoff als gewöhnlicher in Freiheit gesetzt wird.

Für Diejenigen, welche diesen Versuch wiederholen wollen, bemerke ich, dass die vollständige Zersetzung von HO_2 am sichersten und raschesten so erkannt wird, dass man dem mit ozonisirtem Sauerstoff behandelten Wasserstoffsuperoxyd eine kleine Menge Jodkaliumkleister beimischt und diesem Gemeng einen Tropfen Eisenvitriollösung zufügt. Bleibt das Ganze ungefärbt, so findet sich in der geprüften Flüssigkeit kein HO_2 mehr vor; denn wäre hievon auch nur noch die kleinste Spur vorhanden, so würde das Gemeng augenblicklich sich bläuen.

Uebermangansäure und Wasserstoffsuperoxyd. Fügt man zu wässriger Uebermangansäure oder einer wässrigen Lösung von übermangansaurem Kali Wasserstoffsuperoxyd, so trübt sich das Gemisch sofort in Folge der Ausscheidung von Manganoxydhydrat und findet eine lebhafte Entbindung von Sauerstoffgas statt. Bei Anwendung einer hinreichenden Menge von HO_2 auf eine gegebene Quantität der erwähnten colombinrothen Lösungen werden diese gänzlich entfärbt, zum Beweise der Zersetzung aller vorhanden gewesenen Uebermangansäure, und kaum wird es der ausdrücklichen Erwähnung bedürfen, dass hierbei auch das angewendete Wasserstoffsuperoxyd in Sauerstoffgas und Wasser zerfällt, so dass also die stattfindende Katalyse eine gegenseitige ist.

Versetzt man die Lösung der Uebermangansäure oder ihres Kalisalzes mit etwas Schwefelsäure oder Salpetersäure, so reducirt zugefügtes Wasserstoffsuperoxyd die Metallsäure vollständig zu Manganoxydul, welches als Sulfat oder Nitrat in der Flüssigkeit gelöst bleibt, woher es kommt, dass das anfänglich tiefrothe Gemisch nach kurzer Zeit vollkommen klar und farblos wird.

Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd. Chromsäurelösung mit Wasserstoffsuperoxyd vermischt färbt sich, wie wohl bekannt, anfänglich blau, bald entwickelt sich jedoch aus dem Gemische Sauerstoffgas und geht die Flüssigkeit durch Grün in Rothgelb über, nun kein Wasserstoffsuperoxyd mehr, sondern nur unveränderte Chromsäure enthal-

tend; woraus erhellt, dass unter den erwähnten Umständen das Wasserstoffsuperoxyd allein katalysirt wird und die Chromsäure dadurch keinen Sauerstoffverlust erleidet.

Anders aber verhält sich die Sache bei Anwesenheit von SO_3 und NO_5. Wird mit einer schwefelsäure- oder salpetersäurehaltigen Chromsäurelösung Wasserstoffsuperoxyd vermischt, so färbt sich die Flüssigkeit ebenfalls blau, welche aber bald unter lebhafter Sauerstoffgasentwickelung dauernd grün wird in Folge des unter diesen Umständen sich bildenden schwefelsauren oder salpetersauren Chromoxydes. Wie also bei Anwesenheit von Schwefelsäure u. s. w. die Uebermangansäure durch Wasserstoffsuperoxyd vollständig zu Manganoxydul reducirt wird, so auch die Chromsäure zu Oxyd, und selbstverständlich zerfällt hierbei auch das Wasserstoffsuperoxyd in Sauerstoff und Wasser.

Bekanntlich können sich unter geeigneten Umständen mehrere metallische Superoxyde als solche mit gewissen Säuren verbinden, wie z. B. diejenigen des Mangan und Blei mit concentrirter Essigsäure, das Silbersuperoxyd mit kalter Salpetersäure, das Mangansuperoxyd mit kalter und concentrirter Salzsäure, in welchen Lösungen sie sich als äusserst kräftig oxydirende Agentien verhalten, also z. B. die Indigotinctur mit chlorähnlicher Energie zerstören, eine Reihe von Metallen schon in der Kälte oxydiren, den Jodkaliumkleister bläuen u. s. w. (Man sehe meinen Aufsatz „Ueber die Verbindbarkeit metallischer Superoxyde mit Säuren“ in dies. Journ. LXXIV, 315.)

Alle diese mit Säuren vergesellschafteten Superoxyde lassen sich durch Wasserstoffsuperoxyd auf das Leichteste zu basischen Oxyden reduciren, wie die besagten Superoxyde natürlich ihrerseits auch das Wasserstoffsuperoxyd in Sauerstoff und Wasser zerlegen.

Gelöstes Mangansuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd. Versetzt man das in Essigsäure gelöste tiefbraun gefärbte Mangansuperoxyd mit einer gehörigen Menge Wasserstoffsuperoxydes, so wird das Gemisch bald vollkommen farblos unter Bildung von essigsaurem Manganoxydul und leb-

hafter Entbindung von Sauerstoffgas. Die dunkelbraune Flüssigkeit, welche man beim Zusammenbringen kalter concentrirter Salzsäure mit fein gepulvertem Braunstein erhält, entfärbt sich ebenfalls vollständig und rasch beim Vermischen mit einer hinreichenden Menge Wasserstoffsuperoxydes unter Bildung salzsauren Manganoxydules und Entwicklung von Sauerstoffgas. In gleicher Weise verhält sich die kolombinrothe Lösung des schwefelsauren Manganoxydes, welche durch Wasserstoffsuperoxyd unter Entbindung von Sauerstoffgas augenblicklich entfärbt wird in Folge der unter diesen Umständen stattfindenden Reduction des Manganoxydes zu Manganoxydul.

Gelöstes Bleisuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd. Das reine mit Essigsäure vergesellschaftete Bleisuperoxyd (siehe die vorhin erwähnte Abhandlung), wie auch die Lösung der Mennige in dieser Säure (ein Gemeng von essigsaurem Bleioxyd und essigsaurem Bleisuperoxyd), setzt sich mit Wasserstoffsuperoxyd rasch in frei werdenden Sauerstoff und essigsaures Bleioxyd um, wobei selbsverständlich HO_2 in Sauerstoff und Wasser zerlegt wird.

Gelöstes Silbersuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd. Bekannt ist, dass sowohl das auf electrolytischem Wege, als auch das mittelst freien ozonisirten Sauerstoffes und metallischen Silbers direct gebildete Silbersuperoxyd als solches in kalter Salpetersäure sich löst, damit eine tiefbraun gefärbte Flüssigkeit bildend. Fügt man zu dieser Lösung Wasserstoffsuperoxyd, so entfärbt sie sich rasch unter lebhafter Entbindung von Sauerstoffgas und Ueberführung der beiden Superoxyde in HO und AgO, welches letztere natürlich mit der vorhandenen Salpetersäure zu Nitrat sich vereiniget.

Gelöstes Eisenoxyd und Wasserstoffsuperoxyd. Die wässrigen Lösungen sämmtlicher Eisenoxydsalze verhalten sich gegen das Wasserstoffsuperoxyd ähnlich der Chromsäure: auch sie katalysiren HO_2, ohne dass hierbei das Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirt würde und der einzige zwischen ihnen und der Chromsäure sich zeigende Unterschied besteht in der schwächern katalysirenden Wirksamkeit der Eisenoxydsalze. Wie aber die Anwesenheit der Schwefel-

säure, Salpetersäure u. s. w. die gegenseitige Katalyse der Chromsäure und des Wasserstoffsuperoxydes ermöglichet, so vermag auch die Gegenwart des Kaliumeisencyanides in den Eisenoxydsalzlösungen die gegenseitige Katalyse des Eisenoxydes und des Wasserstoffsuperoxydes zu bestimmen.

Bekanntlich bläuen nur die Eisenoxydulsalze, nicht aber die Oxydsalze die Lösung des Kaliumeisencyanides. Giesst man nun in ein Gemisch von gelöstem salpetersauren, schwefelsauren oder salzsauren Eisenoxyd und Kaliumeisencyanid Wasserstoffsuperoxyd, so wird unter Sauerstoffgasentwicklung aus der Flüssigkeit Berliner-Blau gefällt, zum Beweise, dass unter den erwähnten Umständen das Eisenoxydsalz in ein Oxydulsalz übergeführt wird und folglich Eisenoxyd und Wasserstoffsuperoxyd sich gegenseitig katalysiren.

Gelöstes Kupferoxyd und Wasserstoffsuperoxyd. Die Lösungen der Kupferoxydsalze, z. B. die des Sulfates, Nitrates und Muriates, wirken nicht merklich katalysirend auf das Wasserstoffsuperoxyd ein; fügt man aber zu dem Gemisch einer solchen Lösung und HO_2 Kali, so fällt unter lebhafter Sauerstoffgasentwicklung Kupferoxdulhydrat nieder, das aber bald wieder in Kupferoxydhydrat übergeht. Hieraus erhellt, dass das Wasserstoffsuperoxyd und das Kupferoxyd in dem Augenblicke seiner Abtrennung von der mit ihm verbundenen Säure sich in Wasser, Kupferoxydul und Sauerstoff umsetzen.

Aus den oben angeführten, wie auch aus den bereits von Thenard ermittelten Thatsachen geht somit hervor, dass dem Wasserstoffsuperoxyd das Vermögen zukommt, schon bei gewöhnlicher Temperatur aus einer nicht kleinen Anzahl von Verbindungen entweder deren ganzen Sauerstoffgehalt oder nur einen Theil desselben in Freiheit zu setzen, indem HO_2 dabei selbst die Hälfte seines eigenen Sauerstoffes verliert.

Ganz besondere Beachtung verdient nun die Thatsache, dass die durch das Wasserstoffsuperoxyd katalysirten Oxyde, Superoxyde und Säuren entweder all ihren Sauerstoff, wie das Silber- oder Goldoxyd, oder nur einen Theil

desselben, wie das Bleisuperoxyd oder die Uebermangansäure im activen Zustande enthalten, wie diess aus dem ausgezeichneten oxydirenden Vermögen dieser Verbindungen deutlich genug erhellt. Aus dem gleichen Grunde lässt sich das Nämliche auch von der Hälfte des im Wasserstoffsuperoxyd enthaltenen Sauerstoffes sagen.

Eine zweite eben so beachtenswerthe Thatsache ist die, dass nach meinen Untersuchungen der durch die gegenseitige Katalyse der erwähnten Verbindungen in Freiheit gesetzte Sauerstoff durchaus nicht mehr activ ist, sondern ganz so wie der aus den gleichen Verbindungen unter dem Einflusse der Wärme entwickelte — d. h. wie gewöhnlicher Sauerstoff sich verhält.

Hieraus erhellt sonach, dass das Wasserstoffsuperoxyd auf die Uebermangansäure, Bleisuperoxyd u. s. w., und umgekehrt die Uebermangansäure u. s. w. auf das Wasserstoffsuperoxyd eben so wie die Wärme einwirkt.

Meine eigenen und Marignac's Versuche haben gezeigt, dass auch der freie ozonisirte Sauerstoff bei erhöheter Temperatur in gewöhnlichen übergeführt wird; es bringt daher obigen Angaben gemäss HO_2 auf den freien ozonisirten Sauerstoff die gleiche Wirkung hervor, welche die Wärme verursacht, wie umgekehrt besagter Sauerstoff ähnlich der Wärme auch den activen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes in gewöhnlichen oder unthätigen verwandelt.

Man könnte auch sagen, dass das Wasserstoffsuperoxyd sowohl zum freien ozonisirten — als auch zu dem activen Sauerstoff der Uebermangansäure, des Bleisuperoxydes u. s. w. wie ein oxydirbarer oder reducirender Körper, z. B. also wie die schweflige Säure sich verhalte, welche bekanntlich den freien ozonisirten Sauerstoff augenblicklich zum Verschwinden bringt, wie auch die Lösungen der Uebermangansäure, des essigsauren Mangansuperoxydes u. s. w. sofort entfärbt, wobei sie sich durch Aufnahme des freien oder gebundenen activen Sauerstoffes zu Schwefelsäure oxydirt. Der Unterschied zwischen SO_2 und HO_2 besteht nur darin, dass bei Anwendung der schwefligen Säure sowohl der freie ozonisirte — als auch

der gebundene active Sauerstoff der Uebermangansäure u. s. w. wieder eine chemische Verbindung eingeht, während durch das Wasserstoffsuperoxyd dieser gleiche Sauerstoff in gewöhnlichen verwandelt und eben dadurch in Freiheit gesetzt wird.

Da bei den besprochenen Katalysen zu gleicher Zeit auch der thätige Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes als unthätiger entbunden und nach den von Wöhler erhaltenen Ergebnissen auf ein Aequivalent Mangansuperoxyd ein Aequivalent Wasserstoffsuperoxyd katalysirt wird, so giebt diese Thatsache der Vermuthung Raum, dass der bei allen gegenseitigen Katalysen entbundene Sauerstoff zur Hälfte aus dem Wasserstoffsuperoxyd, zur Hälfte aus der Uebermangansäure, dem Bleisuperoxyd u. s. w. stamme, und somit auch, dass ein Aequivalent freier ozonisirter Sauerstoff und ein Aequivalent Wasserstoffsuperoxyd in zwei Aequivalente gewöhnlichen Sauerstoff und ein Aequivalent Wasser sich umsetzen. Vorläufige über diesen Gegenstand von mir angestellte Versuche haben Ergebnisse geliefert, welche der ausgesprochenen Vermuthung nicht widersprechen; ich behalte mir jedoch vor, den fraglichen Punkt später durch genaue Versuche festzustellen, welcher, wie man leicht einsieht, in theoretischer Hinsicht von nicht geringer Bedeutung ist.

Dem Gesagten gemäss sieht es also so aus, als ob der thätige Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes sowohl zum freien ozonisirten — als auch zu dem gebundenen activen Sauerstoff der Uebermangansäure u. s. w. (um die Berzelius'sche elektro-chemische Sprache zu reden) wie ein elektro-positives Element sich verhalte, und ein Aequivalent desselben mit einem Aequivalente des freien ozonisirten oder des gebundenen activen Sauerstoffes der Metallsäure u. s. w. eine Art von chemischer Verbindung eingehe, um den gewöhnlichen oder unthätigen Sauerstoff zu erzeugen.

Kein Chemiker wird jedoch geneigt sein anzunehmen, dass es zwei stofflich verschiedene Sauerstoffarten gebe, aus welchen der gewöhnliche Sauerstoff zusammengesetzt sei, und natürlich bin auch ich weit davon entfernt, eine

wie mir scheint so gänzlich unstatthafte Annahme machen zu wollen. Wohl aber habe ich die Meinung, dass die erwähnten Fälle der gegenseitigen Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes und einer Reihe sauerstoffhaltiger Verbindungen der schon längst von mir gehegten und vor einiger Zeit auch öffentlich ausgesprochenen Vermuthung günstig seien, gemäss welcher der Sauerstoff fähig ist, in zwei thätigen, wie plus und minus zu einander sich verhaltenden Zuständen zu existiren: als positiv-activer und negativ-activer Sauerstoff, oder symbolisch ausgedrückt als $\overset{o}{\oplus}$ und $\overset{o}{\ominus}$ (wofür man auch blos $\oplus$ und $\ominus$ setzen könnte), oder, wenn man für den durch Elektricität oder Phosphor activirten Sauerstoff der Kürze halber den von mir vorgeschlagenen Namen beibehalten will, als Ozon und Antozon. Es würden mit andern Worten diese beiden Zustände so sein, dass ein Aequivalent der einen Sauerstoffart und ein Aequivalent der andern Art bei ihrem Zusammentreffen zu gewöhnlichem oder unthätigem Sauerstoff sich ausgliche.

Mit der für die theoretische Chemie nicht unwichtigen Frage, ob es zwei solche chemisch-polare thätige Zustände des Sauerstoffes gebe, hängt nach meinem Ermessen das verschiedenartige Verhalten der metallischen Superoxyde zu der Salzsäure und dem Wasserstoffsuperoxyd so innig zusammen, dass ich nicht anstehe, die Behauptung auszusprechen: die besagte Verschiedenheit sei nichts Anderes als der thatsächliche Ausdruck der von mir angenommenen Gegensätzlichkeit oder Polarität der chemisch thätigen Zustände des Sauerstoffes, und ich werde im Nachstehenden den Beweis für die Richtigkeit dieser allerdings höchst ungewöhnlichen Behauptung zu leisten suchen.

Es ist wohl bekannt, dass die Salzsäure mit den einen metallischen Superoxyden in sogenannte Chlormetalle, freies Chlor und Wasser, mit den andern ebenfalls in Chlormetalle und Wasserstoffsuperoxyd sich umsetzt.

Die erste Gruppe dieser Sauerstoffverbindungen besteht aus den Superoxyden des Mangans, Bleies, Nickels,

Kobaltes, Wismuthes und Silbers, wozu auch noch die Uebermangan-, Chrom- und Vanadsäure gezählt werden dürfen. Zu der andern Gruppe gehören die Superoxyde des Baryums, Strontiums, Calciums und der übrigen alkalischen Metalle.

Die erste Gruppe ist weiter negativ dadurch charakterisirt, dass kein ihr angehöriges Superoxyd mit irgend einer wasserhaltigen Säure: Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure u. s. w. Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen vermag, und die zweite Gruppe dadurch, dass keines ihrer Superoxyde unter irgend welchen Umständen aus der Salzsäure oder irgend einem salzsauren Salze Chlor zu entbinden im Stande ist.

Es kommt ferner sämmtlichen Superoxyden der ersten Gruppe das Vermögen zu, das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff zu zerlegen, wobei sie selbst katalysirt werden, während die Superoxyde der zweiten Gruppe und das Wasserstoffsuperoxyd gleichgültig gegen einander sich verhalten.

Alle Superoxyde der ersten Gruppe bläuen augenblicklich die frisch bereitete geistige Guajaklösung, während die Superoxyde der zweiten Gruppe gleich dem Wasserstoffsuperoxyd diess nicht nur nicht thun, sondern umgekehrt die durch die Superoxyde der ersten Gruppe gebläuete Guajaktinctur wieder entfärben.

Das Volta'sche oder elektromotorische Verhalten der Körper steht bekanntermaassen in engem Zusammenhange mit ihrer chemischen Natur oder bestimmten allotropischen Zuständen. So ist z. B. der freie ozonisirte Sauerstoff eine stark elektro-negative Materie, während der gewöhnliche Sauerstoff in elektromotorischer Hinsicht indifferent sich verhält, wie schon daraus erhellt, dass der erstere das Platin kräftig negativ polarisirt (wie das Chlor), während diess der gewöhnliche nicht thut. Bekannt ist nun, dass das elektromotorische Verhalten der ersten Superoxydgruppe durchaus demjenigen des freien ozonisirten Sauerstoffes gleicht, während die Superoxyde der zweiten Gruppe gegenüber denen der ersten als elektro-positive Substanzen sich verhalten.

Diese so auffallende Verschiedenheit des chemischen ind Volta'schen Verhaltens der beiden Superoxydgrupen muss sicherlich irgend einen Grund haben, und nach ıeinem Ermessen kann derselbe in nichts Anderem als ı der Verschiedenartigkeit der Zustände des in beien Gruppen enthaltenen activen Sauerstoffes gesucht rerden.

Der active Sauerstoff des Baryumsuperoxydes z. B. ıuss anders beschaffen sein als derjenige des Mangansueroxydes. Oder woher käme es denn sonst, dass die alzsäure mit BaO_2 Chlorbaryum und Wasserstoffsuperxyd erzeugt, mit MnO_2 aber in Chlormangan, freies Chlor ınd Wasser sich umsetzt? Warum soll der active Sauertoff des Baryumsuperoxydes der Chlorwasserstoffsäure um im Sinne der Davy'schen Hypothese zu reden), ıicht eben so gut Wasserstoff entziehen können, als diess ler thätige Sauerstoff des Mangansuperoxydes u. s. w. hut? Oder worin läge der Grund, dass z. B. die wässrige alpetersäure mit PbO_2 u. s. w. nicht in Bleioxydnitrat und Wasserstoffsuperoxyd sich umsetzte, wie sie diess doch so eicht mit jedem Superoxyde der zweiten Gruppe thut, warum können das Silbersuperoxyd in Salpetersäure, das Blei- oder Mangansuperoxyd sogar als solche in Essigsäure gelöst sein, ohne dass sich auch nur eine Spur von Wasserstoffsuperoxyd bildete? Und wesshalb katalysiren die Superoxyde der ersten Gruppe und das Wasserstoffsuperoxyd sich gegenseitig mit so grosser Energie, und warum bleiben die Superoxyde der zweiten Gruppe und HO_2 gleichgültig gegen einander? Wesshalb bläuen nur die Superoxyde der ersten Gruppe die Guajaktinctur, und warum wird die durch dieselben gebläuete Harzlösung durch diejenigen der zweiten Gruppe wieder entfärbt? Endlich woher der so grosse Unterschied, welcher zwischen dem elektromotorischen Verhalten beider Superoxydgruppen sich zeigt?

Diese Fragen scheinen mir ihre Beantwortung einzig und allein in der Annahme zu finden, dass der thätige Sauerstoff der einen Superoxydgruppe in einem Zustande sich befindet genau entgegensetzt demjenigen, in welchem

der active Sauerstoff der andern Gruppe existirt, in der Annahme also, dass in den einen Superoxyden positiv-activer, in den Andern negativ-activer Sauerstoff vorhanden sei.

Da in der Folge von den beiden Superoxydgruppen noch oft die Rede sein wird, so werde ich der Kürze halber bisweilen die Superoxyde der ersten Gruppe „Ozonide“ und diejenigen der zweiten Gruppe „Antozonide“ nennen, zu welchen beiden Abtheilungen jedoch, wie sich diess später zeigen wird, noch andere Sauerstoffverbindungen gehören als diejenigen, welche man bisher Superoxyde genannt hat.

Aus vielen von mir schon anderwärts angegebenen, der Analogie entnommenen Gründen kann ich nicht umhin, der ältern Theorie gemäss das Chlor, Brom und Jod für sauerstoffhaltige Verbindungen anzusehen und noch des Weitern anzunehmen, dass ein Theil des Sauerstoffgehaltes dieser Körper in demjenigen Zustande existire, in welchem der freie ozonisirte — wie auch der in der Uebermangansäure, dem Bleisuperoxyd u. s. w. vorhandene active Sauerstoff sich befindet, dass also jene für einfach geltende Stoffe der Gruppe der Ozonide angehören.

Bezeichnen wir, wie oben geschehen, die beiden von mir angenommenen Sauerstoffarten mit $\overset{o}{\oplus}$ und $\overset{o}{\ominus}$, das Wasserstoffsuperoxyd mit HO,$\overset{o}{\oplus}$, das Muriumsuperoxyd (Chlor) mit MuO,$\overset{o}{\ominus}$, somit das Baryumsuperoxyd mit BaO,$\overset{o}{\oplus}$, das Mangansuperoxyd mit MnO,$\overset{o}{\ominus}$ und die Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) mit MuO,HO, so lässt sich leicht begreifen, warum die Einwirkungsweise dieser Säure auf das Baryumsuperoxyd eine andere als diejenige auf das Mangansuperoxyd ist.

Aus einem uns noch gänzlich unbekannten Grunde kann HO nur mit $\overset{o}{\oplus}$ sich chemisch vergesellschaften, um Dasjenige zu bilden, was wir bis jetzt Wasserstoffsuperoxyd genannt haben, und eben so vermag MuO (die hypothetisch trockene Salzsäure der ältern Chemiker) nur mit $\overset{o}{\ominus}$ sich zu verbinden, um Dasjenige zu erzeugen, was

ie heutige Chemie mit dem Namen Chlor bezeichnet. ringen wir nun MuO, HO mit BaO, $\overset{o}{\oplus}$ zusammen, so vereiniget sich MuO mit BaO zu salzsaurem Baryt und HO ait $\overset{o}{\oplus}$ = MuO, BaO + HO, $\overset{o}{\oplus}$.

Lassen wir dagegen die Salzsäure auf MnO + $\overset{o}{\ominus}$ einirken, so tritt ein Theil von MuO mit MnO zu salzsaurem anganoxydul und ein anderer Theil von MuO mit $\overset{o}{\ominus}$ zu uriumsuperoxyd zusammen, unter Austreten des mit der alzsäure verbunden gewesenen Wassers, gemäss der leichung 2MuO, HO + MnO, $\overset{o}{\ominus}$ = MuO, MnO + MuO, $\overset{o}{\ominus}$ + 2HO.

Hieraus würde sich überhaupt erklären, warum nur lie Superoxyde der ersten Gruppe aus Salzsäure oder salzauren Salzen Chlor entbinden können, und warum nur le Superoxyde der zweiten Gruppe mit Salzsäure oder ndern wasserhaltigen Säuren Wasserstoffsuperoxyd zu ilden vermögen.

Ebenso wird durch meine Annahme das verschiedenrtige Verhalten der beiden Superoxydgruppen gegen die uajaktinctur begreiflich. Da nur $\overset{o}{\ominus}$ mit dem Guajakharze e bekannte blaue Verbindung bilden kann, nicht aber $\overset{o}{\oplus}$ oder O, jenes $\overset{o}{\ominus}$ aber meiner Voraussetzung gemäss ur in den Ozoniden, $\overset{o}{\oplus}$ in den Antozoniden vorhanden t, so vermögen auch einzig die Erstern, wie das freie $\overset{o}{\ominus}$ lbst das Guajak zu bläuen. Und eben weil die gebläuete nctur $\overset{o}{\ominus}$ enthält, muss sie durch die Antozonide (z. B. rch Wasserstoffsuperoxyd) entfärbt werden, deren $\overset{o}{\oplus}$ mit n $\overset{o}{\ominus}$ der Harzlösung zu O ausgleicht.

Was das verschiedenartige Verhalten der beiden Superydgruppen zum Wasserstoffsuperoxyd betrifft, so lässt h nach meinem Ermessen aus ihm allein schon nicht r auf die Verschiedenheit, sondern auch auf die chemie Gegensätzlichkeit oder Polarität des in den besagten ppen enthaltenen activen Sauerstoffes schliessen. Ist B. das Baryumsuperoxyd = BaO, $\overset{o}{\oplus}$, das Mangansuperyd = MnO, $\overset{o}{\ominus}$ und das Wasserstoffsuperoxyd HO, $\overset{o}{\oplus}$,

so kann sich nur MnO,$\overset{o}{\ominus}$ und HO,$\overset{o}{\oplus}$ in Manganoxy
Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umsetzen und mü
BaO,$\overset{o}{\oplus}$ und HO,$\overset{o}{\oplus}$ gleichgültig gegen einander blei
weil nur $\overset{o}{\oplus}$ und $\overset{o}{\ominus}$, nicht aber $\overset{o}{\oplus}$ und $\overset{o}{\oplus}$ eben so w
$\overset{o}{\ominus}$ und $\overset{o}{\ominus}$ zu O sich auszugleichen vermögen.

Aus der Annahme, dass die Zustände des in
beiden Superoxydgruppen enthaltenen activen Sauerst
einander polar entgegengesetzte seien und die gegensei
Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes und der Superox
der ersten Gruppe auf einer Ausgleichung oder Aufheb
dieser gegensätzlichen Zustände beruhe, würde aber g
allgemein folgen, dass unter geeigneten Umständen je
Ozonid zu jedem Antozonid gerade so wie das Man
superoxyd zu dem Wasserstoffsuperoxyd sich zu verha
hätte, d. h. dass sie sich gegenseitig katalysirten.
wie man leicht einsieht, würde aus der besagten Anna
noch die weitere Folgerung zu ziehen sein, dass je
Ozonid gegen jedes andere Ozonid, wie auch jedes
ozonid gegen jedes andere Antozonid, wie das Was
stoffsuperoxyd gegen das Baryumsuperoxyd und das M
gansuperoxyd gegen das Bleisuperoxyd sich verhal
d. h. wirkungslos bleiben sollte.

Sehen wir nun, wie die Sache in der Wirklich
sich verhält.

Da mit wenigen Ausnahmen sämmtliche Ozonide
Antozonide feste Körper sind und gemäss der alten
mischen Regel „*corpora non agunt nisi soluta*", so steht n
zu erwarten, dass ein festes Ozonid auf ein festes
ozonid katalysirend einwirken werde. In der That
auch die Erfahrung, dass aus einem noch so innigen
menge, z. B. von Baryum- und Silbersuperoxyd, keine S
von Sauerstoff sich entbindet. Schon anders aber ver
sich die Sache bei Anwesenheit von Wasser. Ueberg
man mit dieser Flüssigkeit das besagte Superoxydgeme
so tritt eine sehr lebhafte Sauerstoffgasentwickelung
wird das Baryumsuperoxyd zu BaO (welches sich
Wasser löst), und das Silbersuperoxyd zu metallisch
Silber reducirt. Eben so lebhaft katalysiren sich bei

ısenheit von Wasser das Baryumsuperoxyd und Silber-
.yd, und der Kürze wegen will ich hier ganz im Allge-
einen bemerken, dass alle die Oxyde, Superoxyde und
.uren, welche das Wasserstoffsuperoxyd zerlegen und
.bei selbst all ihren Sauerstoff oder nur einen Theil des-
lben verlieren, unter Beisein des Wassers auch ganz
.nlich gegen das Baryumsuperoxyd sich verhalten; sie
rken indessen, wie sich diess des festen Zustandes von
ıO₂ halber zum Voraus erwarten lässt, nicht so rasch
ıd energisch katalysirend auf das Letztere als auf das
issige Wasserstoffsuperoxyd ein. Silberoxyd und Silber-
peroxyd katalysiren lebhafter als das Bleisuperoxyd, und
eses wiederum lebhafter als das Mangansuperoxyd.

Es ist oben der Thatsache erwähnt worden, dass das
asserstoffsuperoxyd den freien ozonisirten Sauerstoff ($\overset{\circ}{\ominus}$)
gewöhnlichen überführe und umgekehrt dieser ozoni-
rte Sauerstoff auch den activen Sauerstoff des Wasser-
offsuperoxydes (HO,$\overset{\circ}{\oplus}$) in unthätigen verwandle und da-
ırch in Freiheit setze. Das ganz gleiche Verhalten zu
ıander zeigen auch das Baryumsuperoxyd (BaO,$\overset{\circ}{\oplus}$) und
ır freie ozonisirte Sauerstoff. Schüttelt man möglichst
ark ozonisirte Luft mit Baryumsuperoxyd, das in verhält-
ssmässig viel Wasser zertheilt ist, lebhaft zusammen, so
:rschwindet beinahe augenblicklich auch die letzte Spur
s vorhandenen ozonisirten Sauerstoffes, wie man sich
ervon leicht mittelst feuchten Jodkaliumstärkepapieres
berzeugen kann. Behandelt man eine gegebene Menge
on BaO_2 mit hinreichend viel ozonisirter Luft, so wird
s Superoxyd in Baryt übergeführt, aus welchen That-
ıchen erhellt, dass der freie ozonisirte Sauerstoff mit dem
bundenen activen Sauerstoff des Baryumsuperoxydes
ch gerade so zu gewöhnlichem Sauerstoff ausgleicht, wie
r es mit dem thätigen Sauerstoff des Wasserstoffsuper-
yydes thut.

Sind die das Baryumsuperoxyd katalysirenden Ozonide
Säuren gelöst, oder wird ein Gemenge von BaO_2 und
nem Ozonid, welches mittelst Wasserstoffsuperoxydes
ler durch Erhitzung zur Salzbasis oder zu Metall redu-

cirt werden kann, mit einer Säure übergossen, so findet die gegenseitige Kalyse von BaO_2 und seinem gegensätzlichen Oxyde ungleich rascher und vollständiger statt, als es bei bloser Anwesenheit des Wassers geschieht, wie diess aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

Führt man in die tiefbraune Lösung des Mangansuperoxydes in Essigsäure fein gepulvertes Baryumsuperoxyd ein, so entfärbt sich sofort die Flüssigkeit unter Bildung von essigsaurem Baryt und Manganoxydul und der lebhaftesten Entwickelung von Sauerstoffgas.

Eben so verhält sich das Baryumsuperoxyd gegen die braune Lösung des Silbersuperoxydes in Salpetersäure oder gegen das in Essigsäure gelöste Bleisuperoxyd: es entsteht im ersten Falle (wenn nicht zu viel BaO_2 angewendet) Baryt- und Silberoxydnitrat, und im zweiten Baryt- und Bleioxydacetat, natürlich unter lebhafter Entbindung von Sauerstoffgas.

Behandelt man eine verdünnte Lösung reinen salpetersauren Silberoxydes mit Baryumsuperoxyd, so setzt sich das Ganze ziemlich rasch in Barytnitrat, metallisches Silber und gewöhnlichen Sauerstoff um.

Giesst man auf ein inniges Gemenge von Baryumsuperoxyd und Blei- oder Mangansuperoxyd Essigsäure oder verdünnte Salpetersäure, so tritt eine stürmische Entwickelung von Sauerstoffgas ein und bilden sich die Acetate oder Nitrate des Bleioxydes, Manganoxydules und Barytes.

Trägt man in ein Gemisch von verdünnter Salpetersäure und einer Lösung der Uebermangansäure oder des übermangansauren Kalis Baryumsuperoxyd ein, so entfärbt sich die rothe Flüssigkeit sehr rasch unter Bildung von Baryt- und Manganoxydulnitrat und stürmischer Entbindung von Sauerstoffgas. Führt man in salpetersäurehaltige Chromsäurelösung Baryumsuperoxyd ein, so setzt sich das Ganze rasch in salpetersauren Baryt, salpetersaures Chromoxyd und Sauerstoffgas um.

Fügt man dem Gemische eines gelösten Eisenoxydsalzes und Kaliumeisencyanides Baryumsuperoxyd zu, so

wird unter lebhafter Sauerstoffgasentwickelung Berlinerblau gefällt.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass das Baryumsuperoxyd ähnlich oder vielmehr gleich dem Wasserstoffsuperoxyd zu den Superoxyden der ersten Gruppe oder zu den Ozoniden im Allgemeinen sich verhält. Freilich könnte man auch annehmen, dass in allen den vorhin angeführten Fällen sich erst Wasserstoffsuperoxyd bilde und es das Letztere sei, welches die beschriebenen katalytischen Wirkungen hervorbringe. Indessen kommt, wie mir scheint die Sache auf das Gleiche heraus; denn es ist doch immer der im Baryumsuperoxyd enthaltene active Sauerstoff, welcher die besagten Wirkungen verursacht, und es kann desshalb auch gleichgültig sein, ob man diesen Sauerstoff erst vorher noch an das Wasser treten oder ihn unmittelbar vom Baryumsuperoxyd aus wirken lässt.

Das bisher Gesagte möchte ich jedoch nicht so verstanden wissen, als ob ich der Meinung sei, dass das $\overset{o}{\oplus}$ der Antozonide zu dem $\overset{o}{\ominus}$ der Ozonide einen absoluten Gegensatz bilde, oder dass zwischen dem $\overset{o}{\oplus}$ der Erstern oder dem $\overset{o}{\ominus}$ der Letztern gar kein Unterschied bestehe. Es giebt Thatsachen, welche stark vermuthen lassen, dass alle Zustandsunterschiede des Sauerstoffes nur relative seien, was, wie man leicht einsieht, die Möglichkeit einschlösse, dass unter gegebenen Umständen und Einflüssen z. B. $\overset{o}{\oplus}$ in $\overset{o}{\ominus}$ sich überführen liesse und noch andere Zustandswandlungen des Sauerstoffes bewerkstelligt würden. Ich werde übrigens diesen theoretisch nicht unwichtigen Gegenstand demnächst in einer eigenen Arbeit behandeln.

Noch muss schliesslich einiger Thatsachen Erwähnung geschehen, die eigentlich schon früher hätten besprochen werden sollen, welche ich aber absichtlich für sich allein hervorheben wollte, weil ich der Meinung bin, dass dieselben ganz besonders zu Gunsten der Annahme sprechen, welcher gemäss der in den beiden Superoxydgruppen vorhandene active Sauerstoff in zwei einander polar entgegengesetzten Zuständen existirt.

Wenn erfahrungsgemäss die Salzsäure nur mit den Superoxyden der ersten Gruppe Muriumsuperoxyd (Chlor) und nur mit den Superoxyden der zweiten Gruppe Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen vermag, und dieser Reactionsunterschied in der von mir weiter oben bezeichneten Ursache begründet liegt, so sollte aus einem innigen Gemenge zweier gegensätzlichen Superoxyde durch Salzsäure weder Chlor entwickelt noch Wasserstoffsuperoxyd gebildet, sondern der in beiden Superoxyden enthaltene active Sauerstoff als unthätiger entbunden werden. Dem ist nun wirklich auch so; denn übergiesst man ein möglichst inniges Gemenge, aus 5 Theilen Mangansuperoxyd bestehend, mit reiner etwas verdünnter Salzsäure, so setzt sich das Ganze rasch in salzsauren Baryt, salzsaures Manganoxydul und frei werdenden gewöhnlichen Sauerstoff um, dem auch keine Spur von Chlor beigemengt ist.

Dieses so auffallende Ergebniss erklärt sich vollkommen, wenn meiner Annahme gemäss das Baryumsuperoxyd $= BaO + \overset{o}{\oplus}$, das Mangansuperoxyd $= MnO + \overset{o}{\ominus}$, das Chlor $= MuO + \overset{o}{\ominus}$, das Wasserstoffsuperoxyd $= HO + \overset{o}{\oplus}$ und die Salzsäure $= MuO + HO$ ist. Indem BaO und MnO mit MuO zu salzsaurem Baryt und salzsaurem Manganoxydul sich verbinden, gleicht sich das $\overset{o}{\oplus}$ des einen Superoxydes mit dem $\overset{o}{\ominus}$ des andern Superoxydes zu O aus, und da dieses O als solches weder mit dem HO zu Wasserstoffsuperoxyd, noch mit MuO zu Muriumsuperoxyd sich chemisch zu vergesellschaften fähig ist, so kann auch unter den erwähnten Umständen keines dieser Superoxyde gebildet werden und muss desshalb der indifferenzirte Sauerstoff aus seinen Verbindungen sich abtrennen.

Hiraus ersieht man, dass unter geeigneten Umständen die Salzsäure auf ein Gemenge gegensätzlicher Superoxyde, gerade so wie die Essigsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. einwirkt: jene begünstiget wie diese die gegenseitige Katalyse beider Superoxyde, weil dieselbe mit den aus den letztern entstehenden Salzbasen sich gerne zu löslichen Muriaten vereinigt.

Ganz so wie die Salzsäure verhält sich die verdünnte

ihr so analoge Bromwasserstoffsäure, welche mit dem vorhin erwähnten Superoxydgemenge Brombaryum und Brommangan bildet unter stürmischer Entbindung von gewöhnlichem Sauerstoffgas, dem ebenfalls keine Spur freies Brom beigemengt ist.

Was die wässrige Jodwasserstoffsäure betrifft, so wirkt sie zwar bei den vorhin erwähnten Säuren ähnlich auf das besagte Gemenge von Superoxyden ein, d. h. setzt sich mit demselben unter Sauerstoffentwickelung in Jodbaryum und Jodmangan um; es kommen jedoch hierbei merkliche Spuren von freiem Jod zum Vorschein, wie diess schon die Färbung der Flüssigkeit zeigt und mittelst des Stärkekleisters ausser Zweifel gestellt wird.

Sind, wie ich dafür halte, Brom, Jod und Chlor Ozonide, d. h. Superoxyde, welche $\overset{o}{\ominus}$ enthalten, so sollten sie auch auf das Wasserstoffsuperoxyd, wie überhaupt auf die Superoxyde der zweiten Gruppe einen katalysirenden Einfluss ausüben, ähnlich demjenigen, welchen z. B. das Bleisuperoxyd gegen HO_2 äusserst.

Da ich das Verhalten der Salzbilder zu dem Wasserstoffsuperoxyd wie zu den Antozoniden überhaupt in einer besondern Arbeit zu behandeln gedenke, so soll hier nur eines Ergebnisses meiner bisherigen Untersuchungen über diesen Gegenstand erwähnt werden, weil dasselbe in einer nahen Beziehung zu der vorliegenden Frage steht.

Brom und Wasserstoffsuperoxyd. Lässt man in Wasserstoffsuperoxyd ein Tröpfchen reines Brom fallen, so bedeckt sich dasselbe mit einer Gasblase, welche bald so gross wird, dass sie sich vom Brom ablöst und in der Flüssigkeit aufsteigt: es folgt schnell eine zweite, dritte Blase u. s. w. nach, und dieses am Brom sich entbindende Gas ist nichts anderes als gewöhnlicher Sauerstoff. Schüttelt man den Bromtropfen sofort mit dem Wasserstoffsuperoxyd zusammen, so tritt eine stürmische Sauerstoffgasentwickelung ein, gerade so, als ob man Blei- oder Mangansuperoxyd mit HO_2 in Berührung gesetzt hätte. Das Brom bleibt jedoch nicht als solches in der Flüssigkeit gelöst, wie diess nach *obigen Angaben* z. B. die reine mit Wasser-

stoffsuperoxyd vermischte Chromsäure thut, welche HO_2 zwar katalysirt, nicht aber selbst katalysirt wird. Hat man zu einer gegebenen Menge Brom hinreichend viel Wasserstoffsuperoxyd gefügt, so wird eine farblose, sauer schmeckende, das Lakmuspapier stark röthende Flüssigkeit erhalten, welche nicht mehr nach Brom riecht und die mit etwas Chlorwasser versetzt sich augenblicklich braungelb färbt in Folge des wieder frei gewordenen Bromes. Stellt man den Versuch so an, dass Wasserstoffsuperoxyd mit einer concentrirten wässrigen Bromlösung vermischt wird, so treten natürlich die gleichen Erscheinungen ein: augenblickliche Entfärbung des Bromwassers, Verschwinden des Bromgeruches, Sauerwerden der Flüssigkeit, Entbindung von Sauerstoffgas und Wiedergelbwerden der farblosen Flüssigkeit bei Zusatz von Chlor.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass bei der Einwirkung des Bromes auf Wasserstoffsuperoxyd Bromwasserstoffsäure entsteht, ein Ergebniss, das merkwürdig genug ist, und welches die heutige Theorie wohl nicht anders als durch die Annahme erklären kann, dass das Brom dem Wasserstoffsuperoxyd den Wasserstoff entziehe und dadurch den mit diesem Elemente verbundenen Sauerstoff in Freiheit setze. Bei meinen Ansichten über die Natur des Bromes muss ich natürlich die besagten Erscheinungen anders deuten: ich leite den entbundenen Sauerstoff theils vom Wasserstoffsuperoxyd, theils vom Bromiumsuperoxyd (Brom) her, und überlasse es dem Ermessen unbefangener Chemiker, zu entscheiden, auf welcher Seite das grössere Gewicht der Analogie liege.

Da bekanntlich alle die durch das Brom, Jod und Chlor hervorgebrachten Wirkungen eben so genügend nach der Berthollet'schen als Davy'schen Hypothese sich erklären lassen, so sind es bis jetzt nur Gründe der Analogie, welche den Chemiker bestimmen können, die eine Ansicht für wahrscheinlicher als die andere zu halten. Was mich betrifft, so ist unnöthig zu wiederholen, dass ich der ältern Theorie den Vorzug gebe, trotz des etwas bedenklichen Umstandes, dass die übrige chemische Welt *seit nahe* einem halben Jahrhundert das Gegentheil

thut, und denjenigen mitleidig belächelt, welcher an der Richtigkeit der englischen Lehre im Mindesten zu zweifeln wagt.

XXVI.
Kritische und theoretische Betrachtungen über das Glycerin.

Von

Johannes Wislicenus.

(Aus d. Journ. f. d. gesammten Naturwissensch. Bd. XIII. Vom Verf. mitgetheilt.)

Die ausführlichen Untersuchungen Berthelot's über die Verbindungen und die Zersetzungsproducte des Glycerins haben den alten Zwiespalt der Ansichten über seine innere Constitution aufgehoben, und eine neue, auf festen Erfahrungen ruhende, für die organische Chemie jedenfalls sehr wichtige Anschauungsweise hervorgerufen.

Als Pelouze die Glycerinschwefelsäure entdeckt und ihre empirische Formel zu $C_6H_8S_2O_{12}$ festgestellt hatte, in welcher 1HO durch eine einsäurige Basis unter Bildung eines neutralen Salzes vertreten werden kann, nahm er in ihr das Radical C_6H_7 an und betrachtete das Glycerin als das Hydrat des fünffachen Oxydes dieses Radicales, und in der That entsprach die von ihm festgestellte empirische Formel dieser Annahme vollkommen. Die natürlichen Fette müssen dann aus dem Oxyd und einem Aequivalent einer einbasischen fetten Säure bestehen, und Chevreul's schon früher ausgesprochene Ansicht, nach welcher die Fette den Aethern analog zusammengesetzt sein sollten, war bestätigt.

Einen Stoss erhielt diese Theorie durch Stenhouse's Untersuchung des Palmitins. Seine bei der Elementaranalyse gewonnenen Zahlenresultate stimmten nicht mit der angenommenen Zusammensetzung der neutralen Fette

überein. Es hätten danach auf ein Aequivalent der wasserfreien Säure 6 Aequivalente Kohlenstoff in der Basis kommen müssen — eine viel zu hohe Zahl, welche er sich auf die Hälfte zu reduciren genöthigt sah, wonach die mit einem Aequivalent Säure verbundene Fettbasis die Formel C_3H_2O erhielt und als das Oxyd des Radicales Lipyl angesehen wurde.

Spätere Beobachtungen brachten gleichmässig Gründe für jede der beiden Theorien; so die Entdeckung der Glycerinphosphorsäure, durch Pelouze einerseits; andererseits die Analysen des Myristins durch Playfair und die des Laurostearins durch Marsson. Von einem Theil der Chemiker wurde der Zwiespalt durch einen Compromiss zwischen beiden Ansichten zu lösen gesucht. Man liess beide gelten und nahm in den Fetten einerseits, im Glycerin und der Glycerinschwefelsäure andererseits verschiedene Radicale an: dort das *Lipyl* (C_3H_2), hier das *Glycyl* (C_6H_7), die nur so weit in einem Zusammenhange stehen konnten, dass das Glycyloxydhydrat aus dem Lipyloxyd durch Vereinigung zweier Aequivalente desselben und Aufnahme von $4HO$ entstand:

$$2C_3H_2O + 4HO = C_6H_8O_6.$$

Sobald indessen durch Pelouze und Gélis*) eine Verbindung des Glycerins mit der Buttersäure künstlich dargestellt und ihre Identität mit dem natürlichen Butyrin mindestens wahrscheinlich geworden war, erlitt auch dieser Compromiss einen Stoss. Das natürliche Butyrin sollte $= C_3H_2O_1, C_8H_7O_3$ sein; wie aber konnte die im Vergleich zur Schwefelsäure so schwache Buttersäure einen so viel durchgreifenderen zersetzenden Einfluss als jene auf das Glycyloxydhydrat ($C_6H_7O_5 + HO$) ausüben? Die Verwirrung wuchs; aber die Fortsetzung eben dieser synthetischen Versuche hat unter Beseitigung sämmtlicher erwähnter Ansichten die Natur des Glycerins aufzuklären vermocht.

Im Jahre 1853 veröffentlichte Berthelot**) die erste

---

*) Dies. Journ. XXIX, 453.

**) Dies. Journ. LVIII, 412 u. LX, 193.

seiner hierauf bezüglichen grossen Arbeiten. Es war ihm gelungen, das Glycerin nicht nur mit den eigentlich fetten, sondern auch mit anderen organischen und unorganischen Säuren zu neutral reagirenden, theils festen, theils flüssigen Verbindungen zu vereinigen. Es ergab sich dabei der interessante Umstand, dass das Glycerin sich mit mehr als einem Aequivalente Säure ohne Störung der neutralen Reaction verbinden kann, und dass sich alle Verbindungen ansehen lassen als Glycerin + Säure — Wasser. Bei der Behandlung mit Alkalien verseifen sie sich, wie die natürlichen Fette unter Bildung von Glycerin, ebenso werden sie wie diese durch Salzsäure und Alkohol in den Aether der fetten Säure und Glycerin übergeführt. Die synthetische Methode ist höchst einfach. Sie besteht nur darin, dass die Säure mit dem Glycerin längere Zeit in verschlossenen Gefässen bei niederer oder höherer Temperatur erhitzt gehalten wird, oder dass ein Gemisch von beiden Bestandtheilen einige Zeit der Einwirkung von Chlorwasserstoff ausgesetzt bleibt.

Weitere allgemeinere Resultate gab die Arbeit noch nicht, da der grösste Theil der specielleren Ergebnisse, namentlich die Zusammensetzung der meisten einzelnen Verbindungen in einem darauf folgenden Aufsatze*), denselben Gegenstand betreffend, eine Berichtigung erfahren mussten. Hier zum ersten Male, zeigte sich eine grosse Gesetzmässigkeit der Entstehung aller einzelnen Verbindungen. Diese zerfallen wesentlich in drei Gruppen, je nachdem sich ein Aequivalent Glycerin mit ein, zwei oder drei Aequivalenten der Säure vereinigt, wobei sich jedesmal die doppelte Anzahl von Wasseräquivalenten abscheidet.

Nimmt man die Verbindungen mit der Essigsäure als die Typen der übrigen an, so erhält man nach Berthelot folgende drei, die Entstehung der Verbindungen entsprechende Gleichungen:

*) *Compt. rend. XXXVIII, 668* u. dies. Journ. LXII, 133. 451.

$C_6H_8O_6 + C_4H_4O_4 - 2HO = C_{10}H_{10}O_8$ Monoacetin
$C_6H_8O_6 + 2C_4H_4O_4 - 4HO = C_{14}H_{12}O_{10}$ Diacetin
$C_6H_8O_6 + 3C_4H_4O_4 - 6HO = C_{18}H_{14}O_{12}$ Triacetin.

Nach den aus den Analysen von Berthelot berechneten Formeln scheint das Distearin von der Regel eine Ausnahme zu machen, und bei seiner Bildung nur 2HO anstatt 4HO auszuscheiden. Berthelot selbst giebt aber die Möglichkeit zu, dass die gefundenen Zahlenwerthe nicht ganz richtig seien. Es ist sehr wohl möglich, dass er es nicht mit ganz reiner Substanz zu thun gehabt hat, dass mit dem Distearin noch etwas Monostearin gemischt gewesen, auf dessen Abscheidung nicht besonders geachtet worden ist, und die auch nur mit grösster Schwierigkeit zu bewirken gewesen wäre. Die genaue Prüfung derartiger hoch atomiger Verbindungen leidet überhaupt unter einer sehr schwer ausführbaren Reindarstellung.

Nach dem Studium einer grossen Zahl derartiger neuer, durch Synthese aus Glycerin und einer organischen Säure dargestellter Glyceride, und fast noch mehr nach Auffindung einiger Verbindungen mit unorganischen Säuren, vorzugsweise Chlorwasserstoff, welche dasselbe Bildungsgesetz mit noch grösserer Genauigkeit erkennen lassen, sprach Berthelot zuerst den wichtigen Gedanken aus, das Glycerin sei ein *dreiatomiger* oder *dreisäuriger Alkohol**), d. h. ein solcher, welcher zu völliger Sättigung drei Aequivalente einer wasserfreien einbasischen Säure bedarf. Eine strenge Analogie bot die organische Chemie bisher nicht dar; die unorganische indessen hat mehrere Basen aufzuweisen, welchen dasselbe Sättigungsgesetz inne wohnt, es sind die nach der allgemeinen Formel R_2O_3 zusammengesetzten, wie Thonerde und Eisenoxyd. An polyatomen oder mehrbasischen Säuren fehlt es allerdings auch dem Systeme der organischen Chemie nicht; allgemeiner genommen würden daher die dreibasischen Säuren Cyanursäure, Citronensäure etc. recht wohl Analogien zu dem Glycerin liefern können, nur in polar entgegengesetztem Sinne.

---

*) *Ann. de Chim. et de Phys. 3. Série. XLI, 317* u. dies. Journ. LXXII, 133 u. 451.

Durch Berthelot's neuere Untersuchungen ist diese Ansicht durchaus bestätigt, durch Würtz's Entdeckung zweisäuriger Alkohole in den Glykolen die Lücke zwischen dem Glycerin und den einsäurigen, eigentlichen Alkoholen auf höchst befriedigende Weise ausgefüllt worden. Wir dürfen darnach von drei mit einander in entschieden innerem Zusammenhange stehenden parallelen Reihen von homologen Alkoholen reden: den *einsäurigen* oder eigentlichen Alkoholen von der allgemeinen Formel $C_{2n}H_{2n+2}O_2$, den *zweisäurigen* $C_{2n}H_{2n+2}O_4$ oder Glykolen und *dreisäurigen* $C_{2n}H_{2n+2}O_6$ oder *Glycerinen;* von letzterer Reihe ist uns indessen nur ein einziges Glied bekannt. So weit sie bisher untersucht worden sind, bieten sie gewisse bestimmte Gleichartigkeiten in der Natur dar, welche die Veranlassung, sie zusammenzustellen, geben und zu allgemeineren Schlüssen berechtigen.

Fast das ganze Material zum Aufbau einer Theorie über die dreisäurigen Alkohole hat Berthelot, in letzter Zeit in Gemeinschaft mit de Luca entdeckt und durchforscht, zum Theil in den schon citirten, zum Theil in später erschienenen*) Arbeiten, auf welche hier verwiesen werden muss. Obschon die erlangten Resultate bereits so weit reichen, dass Schlüsse auf die innere Constitution des Glycerins und seiner Verbindungen gethan werden können, so hat Berthelot diess doch fast ganz unterlassen — wie aus einem seiner Aufsätze hervorgeht, sogar mit Absicht. Er ist durchaus Synthetiker, alle seine bedeutenden Forschungen zeugen davon. Sogenannte „rationelle Formeln“ liebt er nicht, sondern giebt die Zusammensetzung seiner Substanzen meist nur in empirischen Formeln, an welche sich dann stets eine Gleichung schliesst, die die Bildung der neuen Verbindung aus den auf einander wirkenden schon bekannten Körpern veranschaulichen und ein kurzer Ausdruck ihrer Geschichte sein soll. Seine Formeln sind somit rein synthetische, und auch die für das Glycerin

*) *Journ. de Pharm. et chim. XXXIV, 19*; s. auch dies. Journ. LXIV, 193 u. 197; LXVII, 235; LXIX, 450; LXXII, 315 u. 317.

und seine unzähligen Verbindungen geschaffene Nomenclatur verdient diesen Namen durchaus.

Es ist dem Synthetiker natürlicherweise ebensowenig das Recht abzusprechen, die Namen für seine neuentdeckten Körper wie diese durch die Synthese schon vorhandener zu bilden, wie der Analytiker seine Nomenclatur sich gleichfalls durch eine Zerlegung schon bekannter Ausdrücke, wenn sie eine solche zulassen, schaffen mag. Bestimmte durchaus unverletzliche Gesetze für die Bildung chemischer Namen sind vorläufig überhanpt noch nicht möglich. Mit der wachsenden Einsicht in den innern Zusammenhang der chemischen Vorgänge und Verbindungen muss sich freilich auch hierin eine gewisse und immer zunehmende Regelmässigkeit geltend machen, wie es bereits auch geschehen ist und immer mehr geschieht. Den Anspruch aber darf man wohl bei der Benennung neu entdeckter Körper erheben, dass da, wo eine rationelle Benennung möglich ist, diese einer andern vorgezogen werden sollte. Berthelot's Nomenclatur und Formeln gehen Hand in Hand — beide sind synthetisch oder historisch gebildet und müssen desshalb in Gemeinschaft besprochen werden. Es ist kurz zuvor erwähnt worden, dass Berthelot nie die empirische Formel allein, sondern stets als eine Seite einer Gleichung giebt, deren andere Seite Ausdruck des bildenden Vorganges sein soll. Diess ist bereits eine alte und so weit sie wahr ist, wohl berechtigte häufig sehr brauchbare Bezeichnungsweise, Berthelot aber wendet sie oft mit Gewalt an, wo sie nicht einmal durch die Entstehung des Körpers gerechtfertigt ist. Was die Verbindungen des Glycerins mit den einbasischen organischen Säuren anbetrifft, so kann nichts dagegen eingewendet werden, ebensowenig wie gegen die schon vor Berthelot's Untersuchung und vor tieferer Einsicht den Verbindungen des Glycerins zugetheilten, auf denselben Laut wie dieses endigenden Namen. Für das *Tristearin* z. B. ist die Gleichung

$$C_{114}H_{110}O_{12} = C_6H_8O_6 + 3C_{36}H_{36}O_4 - 6HO,$$

was die Veranlassung und das Resultat des Vorganges seiner Bildung anbelangt, völlig richtig. Entschieden be-

denklich aber und vorläufig unrichtig ist die Benutzung dieses Schemas der graphischen Darstellung für jene zahlreichen Glycerinverbindungen, welche ein, zwei oder drei Aequivalente Chlor, Brom oder Jod enthalten. Berthelot belegt sie im Allgemeinen mit dem Namen *Hydrine*, also Chlorhydrine, Bromhydrine und Jodhydrine, indem er sie sich entstanden denkt aus den Wasserstoffverbindungen der Haloide und dem Glycerin. Das *Monochlorhydrin* allerdings hat er zuerst dadurch dargestellt, dass er trockenes Glycerin mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt längere Zeit in einer verschlossenen Röhre auf 100° erhitzt hat. Seine Bildung ist daher in der That nach der Gleichung

$$C_6H_7ClO_4 = C_6H_8O_6 + HCl - 2HO$$

vor sich gegangen; auch das Dichlorhydrin hat er noch so erhalten:

$$C_6H_6Cl_2O_2 = C_6H_8O_6 + 2HCl - 4HO,$$

und ebenso das Benzochlorhydrin

$$C_{20}H_{11}ClO_6 = C_6H_8O_6 + HCl + C_{14}H_6O_4 - 4HO$$

durch Zusammenwirkung von Benzoësäure und Chlorwasserstoff auf das Glycerin.

Hiermit hört es indessen in Bezug auf derartige Bildung der Hydrine auf, deren noch eine grosse Zahl von Berthelot und de Luca dargestellt worden, *ohne* Anwendung der Wasserstoffsäuren der Haloide. Sie werden sämmtlich aus dem Glycerin durch Einwirkung der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Phosphors erhalten. Es genügt die Anführung einiger weniger Beispiele, um die Inconsequenz der Berthelot'schen Bezeichnungsweise darzuthun.

Wird nach und nach zu trocknem Glycerin eine gleiche Gewichtsmenge einer Bromphosphorverbindung gesetzt, und vorsichtig destillirt, so entstehen verschiedene Verbindungen des Glycerins unter Ausscheidung verschiedener Mengen Wassers, z. B. Mono-, Di- und Tribromhydrin, unter denen die zweite bei Weitem die grösste Menge ausmacht. Ihre Entstehungsweise veranschaulicht Berthelot durch die Gleichung

$$C_6H_6Br_2O_2 = C_6H_8O_6 + 2HBr - 4HO.$$

Woher kommt hier die Bromwasserstoffsäure, welche mit dem Glycerin die Umsetzung bewirken soll, da das Brom doch in der That an Phosphor gebunden ist? Wirkt Phosphorsuperbromid auf das Glycerin ein, so lässt sich der Bildungsprocess nur durch die synthetische Gleichung

$$C_6H_8O_6 + PBr_5 = C_6H_6Br_2O_2 + 2HO + PO_2Br_3$$

darstellen; war fester Bromphosphor angewendet worden, so ist der Ausdruck hierfür

$$3C_6H_8O_6 + 2PBr_3 = 3C_6H_6Br_2O_2 + 6HO + 2PO_3.$$

Es ist klar, dass hier auf jedes Aequivalent Glycerin nicht $4HO$, wie Berthelot angiebt, sondern nur $2HO$ ausgeschieden wird.

Ebenso verhält es sich mit der Bildung des Tribromhydrins aus dem Dibromhydrin durch Einwirkung von festem Bromphosphor. Berthelot sagt*): „Das Dibromhydrin, seinerseits mit Phosphorsuperbromid behandelt, verwandelt sich in Tribromhydrin, welches entweder als unter Ausscheidung von 6 Aequivalenten Wasser, mit 3 Aequivalenten Bromwasserstoff verbundenes Glycerin angesehen werden kann:

$$C_6H_5Br_3 = C_6H_8O_6 + 3HBr - 6HO,$$

oder auch als Dibromhydrin, das sich unter Abgabe von 2 Aequivalenten Wasser mit 1 Aequivalent Bromwasserstoff verbunden hat:

$$C_6H_5Br_3 = C_6H_6Br_2O_2 + HBr - 2HO."$$

Die wirklich richtige synthetische Gleichung ist dagegen:

$$2C_6H_6Br_2O_2 + PBr_5 = 2C_6H_5Br_3 + 2HO + PO_2Br_3,$$

oder: $2C_6H_5Br_3 = 2C_6H_6Br_2O_2 + PBr_5 - 2HO - PO_2Br_3,$

wobei auf jedes Aequivalent Dibromhydrin nur *ein* Aequivalent Wasser, nicht das Doppelte, eliminirt wird.

Es könnte hierauf entgegnet werden, die Bildung des Dichlorhydrins aus Glycerin und Chlorwasserstoff berechtige zur Anwendung des Berthelot'schen Schemas beim Dibromhydrin. Zuzugeben ist, dass wenn das Dibromhydrin aus Glycerin und Bromwasserstoff dargestellt wird, der Vorgang durch Berthelot's Gleichung veranschaulicht werden kann, aber in keinem andern Falle. Auf das

---

*) *Journ. de Pharm. et de Chim. XXXIV, 20* u. dies. Journ. LXX, 360.

Tribromhydrin aber ist das Schema vorläufig gar nicht anwendbar, da bisher keine analoge Verbindung, auch das Trichlorhydrin nicht, durch Einwirkung einer Wasserstoffsäure erhalten worden ist.

Die Gleichungen sind also unberechtigt und unwahr, somit eigentlich auch die danach gewählten Namen. Es braucht nicht verkannt zu werden, dass Berthelot durch beide eine gleichartige Bezeichnungsweise aller von dem Glycerin ableitbaren Verbindungen, also Uebersichtlichkeit bezweckt hat; die Bedenken dagegen müssen aber aufrecht erhalten werden.

Mit demselben Rechte, mit welchem Berthelot seine Gleichungen beim Glycerin anwendet, könnte auch die Bildung des Chloräthyls aus Alkohol und Chlorphosphor durch die Gleichung

$$C_4H_5Cl = C_4H_6O_2 + ClH - 2HO$$

dargestellt, und das Chloräthyl müsste danach Chlorwasserstoffäther genannt werden, ein Name, welcher, seit die wirkliche Zusammensetzung des Chloräthyls erkannt ist, aufgegeben wurde, weil er höchstens *eine* Entstehungsweise, aber weder das Ding selbst noch andere Bildungsweise bezeichnet. Berthelot bedient sich seiner übrigens stets.

Vielleicht aber ist seiner Nomenclatur doch eine grössere innere Berechtigung zuzuerkennen, freilich von einer theoretischen Anschauung aus, welche heute eigentlich verlassen ist. Wird die Synthese der Verbindungen als entscheidend für die Ansicht über ihre innere Constitution angesehen, so muss allerdings die alte Theorie wieder zur Geltung kommen, nach welcher der Alkohol als Dihydrat des ölbildenden Gases; der Aether als das Monohydrat anzusehen ist. Chloräthyl $C_4H_4 . HCl$ könnte dann allerdings den wenn auch nicht rationellen Namen Chlorwasserstoffäther führen. Wollte Berthelot diese Anschauung auf das Glycerin ausdehnen, so müsste er als dessen Kern den Kohlenwasserstoff C_6H_2 ansehen, der mit H_6O_6 verbunden das Glycerin oder *Hydrin* gäbe, und aus welchem die drei Chlorhydrine $C_6H_2\left\{\begin{matrix}H_4O_4\\HCl\end{matrix}\right.$; $C_6H_2\left\{\begin{matrix}H_2O_2\\H_2Cl_2\end{matrix}\right.$

und C_6H_2, H_3Cl_3 auf dieselbe Weise entstünden wie der Chlorvinafer Gmelin's C_4H_4, HCl aus dem Weingeist C_4H_4, H_2O_2. Berthelot spricht freilich diese Anschauung weder aus, noch führt er sie durch. Er dürfte dann auch nicht von dem Radical des Allylalkohols, Allyl $= C_6H_5$, reden, wie er es an mehreren Orten thut, sondern müsste diesen Alkohol gleichfalls als Hydrat eines Kohlenwasserstoffs, also als C_6H_4, H_2O_2 betrachten.

Vor einigen Jahren schon gab Würtz*), auf Grund der Arbeiten Berthelot's und der Untersuchung des *Trinitroglycerins* durch Williamson**), eine „Theorie der Glycerinverbindungen", in welcher er sich bestrebt, rationelle Formeln aufzustellen. Der neuen Typentheorie zufolge sieht er das Glycerin dem Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ analog zusammengesetzt an, in welchem H_3 durch das dreiatomige Radical C_6H_5 vertreten ist. Dieses denkt er sich bestehend aus $C_2H_2 + C_2H_2 + C_2H$, giebt für seine Ansicht indess durchaus keinen Grund, der auch vorläufig noch fehlt. Die Formel verliert indessen alsbald ihre Einfachheit, Kürze und ihren gewöhnlichen Ausdruck und wird zu:

$$\begin{matrix}H & O_2\\ HC_6H_5O_2, & \\ H & O_2\end{matrix}$$

augenscheinlich den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen zur Liebe, welche allerdings sowohl die Zusammensetzung als eine einfachere Formel etwas compliciren. Wird irgend eines oder mehrere der Wasserstoffäquivalente ausserhalb des Radicales durch ein Radical vertreten, so entstehen die drei Verbindungsgruppen:

$$\begin{matrix}R & O_2\\ HC_6H_5O_2, & \\ H & O_2\end{matrix}\quad \begin{matrix}R & O_2\\ RC_6H_5O_2, & \\ H & O_2\end{matrix}\quad \begin{matrix}R & O_2\\ RC_6H_5O_2, & \\ R & O_2\end{matrix}$$

die nun entweder Säureäther sind, wenn das dem Wasserstoff substituirte Radical das einer Säure ist, oder falls ein

---

*) *Journ. de Chim. et de Phys. XLIII, 492.*

**) *Proceedings of the Royal Society VII, 130* und dies. Journ. *LXIV, 56.*

Alkoholradical eintritt, den sogenannten gemischten Aethern entsprechen.

Für die Haloidverbindungen ändern sich natürlich die Formeln, indem für jedes Aequivalent Cl etc. HO_2, oder vielmehr $HO + O$ austritt:

Monochlorhydrin.	Dichlorhydrin.	Trichlorhydrin.
$H \quad O_2$	$HC_6H_5O_2$	C_6H_5
$HC_6H_5O_2$	Cl	Cl
Cl	Cl	Cl
		Cl

Dem entsprechend die Brom- und Jodverbindungen! In den beiden ersten Formeln kann natürlich noch Wasserstoff, einmal 2 Aequivalente, andrerseits nur eins, durch irgend welches Radical vertreten werden und es entstehen dann Körper wie die von Berthelot gefundenen; Acetochlorhydrin, Acetodichlorhydrin etc.

Würtz hat mit dieser Formel eigentlich einen neuen Typus gemacht, und zwar speciell für die dreisäurigen Alkohole, dem wohl der von $3H_2O_2$ zu Grunde liegt, ohne aber streng durchgeführt zu sein und in seiner neuen Form für alle Fälle eine gute Uebersicht zu bieten. Der Hauptwerth der Typenformeln besteht ja darin, dass sie den ungezwungensten Ausdruck für alle möglichen stattfindenden Umsetzungen abgeben. Diese Umsetzungen kommen nach der neueren Anschauung durch Substitutionen zu Wege. Soll aber ein Radical einem andern substituirt werden, so muss es in der Formel der Verbindung auch dieselbe Stelle, wie dieses früher, einnehmen. Am deutlichsten zeigt die Würtz'sche Bezeichnungsweise hierin einen Mangel beim *Glycerinäther*, welcher nach demselben Typus zusammengesetzt wie der Alkohol, anstatt der drei ausser dem Radicale stehenden Aequivalente Wasserstoff das dreiatomige, d. h. $3H$ ersetzende Radical C_6H_5 enthält. Während in der gewöhnlichen Typenformel aus dem dreisäurigen Alkohol $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ auf die ungezwungenste Weise der Aether entsteht: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_6$, ohne dass die Formel eine andere Anordnung erlitte, so müsste eine solche bei der Würtz'schen Formel vorgenommen werden: das zweite

Aequivalent C_6H_5 erhält einen andern Ort als die 3H, welchen es substitirt ist:

$$\begin{array}{l} H \quad O_2 \\ HC_6H_5O_2 \\ H \quad O_2 \end{array} = \text{Alkohol}; \quad \begin{array}{l} \quad\;\; O_2 \\ C_6H_5O_2 \\ C_6H_5O_2 \end{array} = \text{Würtz's Glycerinätherformel.}$$

Wie schon erwähnt, mag diese Bezeichnungsweise ihre Bequemlichkeiten in Bezug auf die Haloidverbindungen haben, wo stets für das eintretende Cl das entsprechende HO_2 eliminirt wird — im Uebrigen aber ist sie ziemlich unbequem und der Sache nicht völlig entsprechend. Es lässt sich gewiss ebensowohl die allgemeiner gebräuchliche Formel des verdreifachten Wassertypus ohne Ausnahme anwenden.

Ehe ich indessen dazu schreite, diese Bezeichnungsweise hier durchzuführen, mögen noch einige Bemerkungen über das Radical des Glycerins Platz finden.

In einem Aufsatze über das Tribromhydrin*) bemerkt Berthelot, dass man, von den Reactionen und chemischen Functionen des Glycerins und seiner Verbindungen absehend und nur die Gewichtsverhältnisse ihrer Elemente berücksichtigend, ihre Formeln von der Atomgruppe C_6H_5 abzuleiten veranlasst werde, welche das von ihm und de Luca**) entdeckte *Allyl*, das Radical des von Cahours und Hofmann zuerst, künstlich dargestellten Allylalkohols und der Senfölverbindungen, sei. Das Glycerin wäre demnach als ein Allyltrioxydtrihydrat zu betrachten, der Glycerinäther als Allyltrioxyd, das Tribromhydrin als Allyltribromid u. s. w. Berthelot weist aber diese Ansicht als durchaus unbegründet zurück, weil, wenn das Radical des Glycerins und das des Allylalkohols dasselbe wären, nothwendiger Weise auch mindestens zwei der drei isomeren Verbindungen $C_6H_5Br_3$, (gebromtes Propylenbromür, Tribromhydrin und Isotribromhydrin) identisch sein müssten, während sie sich durch ihre Siede-

---

*) *Compt. rend. XLV, 304* u. dies. Journ. LXXIII, 78.

**) *Journ. de Pharm. et de Chim. XXXIV, 26* und dies. Journ. LXVIII, 493.

punkte sowohl, als durch manche chemische Reactionen deutlich unterscheiden.

Das gebromte Propylenbromür wird aus dem Propylen C_6H_6 dargestellt. Mit Brom in Berührung gebracht, entsteht daraus durch directe Vereinigung das Brompropylen $C_6H_6Br_2$, welches mit alkoholischer Kalilösung behandelt HBr abgiebt, aber noch Br_2 aufnehmen kann und dadurch gebromtes Propylenbromür $C_6H_5Br + Br_2 = C_6H_5Br_3$ wird.

Das isomere Isotribromhydrin ist bisher nur aus dem Glycerin dargestellt worden. Dieses giebt unter der Einwirkung von PI_2 die Verbindung C_6H_5I, aus welcher, durch Behandlung mit 3 Aeq. Br das Isotribromhydrin $C_6H_5Br_3$ entsteht.

Das Tribromhydrin endlich bildet sich durch Vermittelung des Dibromhydrins auf die weiter oben angegebene Weise aus dem Glycerin, oder kann direct aus diesem durch dasselbe Reagens PBr_5 gewonnen werden. Allen drei Verbindungen kommt also die gleiche empirische Formel zu, dennoch sind ihre Siedepunkte verschieden. Für das Tribromhydrin liegt er bei 180°, für das Isotribromhydrin bei 217°, für das gebromte Propylenbromür bei 192°. Die beiden ersteren stehen einander am nächsten. Mit 3 Aeq. eines Silberoxydsalzes behandelt, werden sie wieder in Glycerin zurückgeführt, und zwar das Tribromhydrin am leichtesten, schon bei Erhitzung des Gemisches auf 100°, während Würtz das Isotribromhydrin mit essigsaurem Silber 8 Tage lang auf 120—155° erhitzen musste, um Glycerin zu bilden. Aus dem gebromten Propylenbromür konnte kein Glycerin erhalten werden, eben so wenig wie daraus bei der Einwirkung von Natrium, das Allyl (C_6H_5) entstand — das regelmässige Product derselben Reaction auf die beiden andern Verbindungen. In einem Punkte indessen stimmen alle drei überein: mit Wasser und Kupfer erhitzt geben sie Propylen (C_6H_6).

Diese Beobachtungen sind für die Theorie von hohem Interesse. Dass das Radical des Allylalkohols und des Senföles wirklich C_6H_5 = Allyl ist, unterliegt nach der Arbeit von Cahours und Hofmann keinem Zweifel. Aus derselben Arbeit geht mit Bestimmtheit hervor, dass

das von Berthelot aus dem Glycerin durch PJ_2 dargestellte „Jodpropylen" wirkliches *Jodallyl* ist, da sie dieselbe Verbindung mit denselben Eigenschaften aus dem Allylalkohol wiederum zu gewinnen vermochten.

Die Ansicht ist hiernach wohl nicht unberechtigt, dass der Grund der Verschiedenheit zwischen dem Tribromhydrin und Isotribromhydrin wesentlich darin zu suchen ist, dass ersteres das Radical des Glycerins, letzteres das des Allylalkohols enthält, dass aber beide in so nahem inneren, bis jetzt freilich noch nicht aufgeklärten Zusammenhange stehen, dass sie in einander überzugehen vermögen. Das gebromte Propylenbromür dagegen enthält als Radical das gebromte Propylen $C_6(H_5Br)$. Natürlich wird ihm das eine Aequivalent Brom im Radicale nach allen bisherigen Erfahrungen viel schwerer durch Silberoxyd entzogen und dafür Sauerstoff zugeführt werden können, als wenn es ausserhalb des Radicales stünde.

Welches ist nun aber das Radical des Glycerins? Seine Verbindungen und alle Analogien drängen wohl dazu, es mit Würtz ebenfalls in der Atomengruppe C_6H_5 zu suchen, ohne es indessen für indentisch mit dem Allyl auszugeben. Die neuere organische Chemie hat die Gültigkeit des alten Neutralisirungsgesetzes auch für ihr Gebiet anerkannt. Zur Bildung eines neutralen Salzes gehören demnach auf ein Aequivalent Basis so viele Aequivalente einer einbasischen Säure, als auf die Basis Sauerstoffäquivalente ausserhalb ihres Radicals kommen. Die jetzt vorwiegend herrschende chemische Anschauung dehnt dieses Gesetz mit vollem Rechte sogar auf die Säuren aus, und nicht allein auf die organischen, sondern sogar auf die unorganischen*). Der Alkohol Glycerin ist unbestritten dreisäuriger Natur, er ist daher wirklich als das Trihydrat eines Aethers anzusehen, welcher nach der festgestellten Formel $C_6H_8O_6$ ausser C_6H_5 und $3HO$ drei Aequivalente Sauerstoff enthalten muss. Diese aber sind da-

*) Schiff über die Phosphorsäure-Amide. Dies. Journ. LXXI, 161.

nach als ausser dem Radicale stehend zu betrachten, welches also C_6H_5 ist. Ein andrer Grund liegt in der Beständigkeit dieses Atomencomplexes in den bekannten wirklichen Glycerinverbindungen.

Das Befremden über die gleiche Zusammensetzung zweier so verschiedener Radicale wie das Allyl und Glyceryl, das eine gleichwerthig mit H, das andere mit H_3, lässt sich vorläufig noch nicht heben, sondern nur mit der Voraussetzung einstweilen zurückstellen, dass ihre zur Zeit noch unbekannte innere Constitution nicht dieselbe sei. An der Möglichkeit eines derartigen Grundes kann nicht gezweifelt werden, da sich von der Constitution von Radicalen recht wohl reden lässt und auch bereits die scharfsinnigsten theoretischen Untersuchungen über derartige Verhältnisse angestellt worden sind.

Es kann nach den bisherigen Erörterungen kein Zweifel mehr darüber walten, dass das Glycerin und seine Verbindungen mit Sauerstoffsäuren dem Typus

$$\left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$$

angehört, und dass es selbst durch die Formel $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$ ausgedrückt werden muss. Unter Voraussetzung des Uebereinkommens, unter *Glyceryl* das *dreiatomige* Radical C_6H_5 verstehen zu wollen, könnte es dann einfach *Glyceryloxydhydrat* benannt werden.

Jedes der drei Aequivalente Wasserstoff des unteren Theiles der Typenformel kann nun durch ein gleichwerthiges Radical vertreten werden. Auf diese Weise entstehen die drei Verbindungsgruppen

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ R.H_2 \end{matrix}\right\} O_6, \quad \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ R.R.H \end{matrix}\right\} O_6 \text{ und } \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ R.R.R. \end{matrix}\right\} O_6$$

unter denen z. B. sämmtliche bekannte, aus Vereinigung des Glycerins mit den organischen Säuren hervorgegangene Verbindungen zu begreifen sind. Die der dritten Gruppe allein enthält wahrhaft neutrale Körper, die der ersten und zweiten dagegen müssen als basische Salze angesehen werden, welche den Säuren gegenüber abermals die Rolle von Alkoholen, und zwar bezüglich eines

zweibasischen und eines einbasischen, zu spielen vermögen.

Berthelot vergleicht*) diese drei Gruppen mit den phosphorsauren Salzen und zwar mit den drei neutralen Verbindungen der drei ihrer Sättigungscapacität nach verschiedenen Phosphorsäuren, indem die einfach gesäuerten den Metaphosphaten, die zweifach gesäuerten den Pyrophosphaten und die der letzten Gruppe den Phosphaten entsprechen sollen. Es müsste danach auch das Glycerin in drei, den Phosphorsäurehydraten:

$$PO_5 + 3HO,\ PO_5 + 2HO \text{ und } PO_5 + HO$$

analogen, durch ein Minus von HO jedes vom vorhergehenden unterschiedenen Modificationen:

$$C_6H_8O_6,\ C_6H_7O_5,\ C_6H_6O_4$$

auftreten.

In der That giebt es aber nur das einzige Glycerin $C_6H_8O_6$. Der Vergleich mit den phosphorsauren Salzen bleibt indessen zulässig wenn nur die der dreibasischen Phosphorsäure dazu gewählt werden, denn sie sind in der That analog den Glycerinverbindungen zusammengesetzt, so dass in der Formel an der Stelle des dreiatomigen Radical C_6H_5 das ebenfalls dreiatomige *Phosphoryl* = PO_2**) steht und die für H eintretenden Radicale die positiven von Basen sind:

$$\left.\begin{matrix}PO_2\\RH_2\end{matrix}\right\}O_6,\ \left.\begin{matrix}PO_2\\RRH\end{matrix}\right\}O_6 \text{ und } \left.\begin{matrix}PO_2\\RRR\end{matrix}\right\}O_6.$$

Als Beispiele für alle Glyceride mögen die palmitinsauren Verbindungen angeführt werden. Es sind:

1) das (zweisäurige) einfach oder drittel palmitinsaure Glyceryloxyd $= \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H.H.C_{32}H_{31}O_2\end{matrix}\right\}O_6$,

2) das (einsäurige) zweifach oder zwei drittel palmitinsaure Glyceryloxyd $= \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H(C_{32}H_{31}O_2)_2\end{matrix}\right\}O_6$ und

---

*) *Journ. de Pharm. et de Chim. XXXIII, 348* und dies. Journ. LXXII, 315.

**) Siehe Bestätigung dafür in Schiff's oben citirter Arbeit über die Amide der Phosphorsäure.

3) das (neutrale oder dreifach) palmitinsaure Glyceryloxyd $= \left.\begin{matrix}C_6H_5\\3C_{32}H_{31}O_2\end{matrix}\right\}O_6$.

Formeln und Namen der übrigen entsprechenden Glyceride sind leicht danach zu bilden.

Interessant ist die schon gelungene Darstellung des Glyceryläthers, dessen empirische Formel Berthelot nach der angestellten Analyse auf $C_6H_5O_3$ angiebt. Nach der Analogie mit den gewöhnlichen Aethern muss sie verdoppelt werden, wonach der Körper als $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_6$ anzusehen ist. Eine Bestimmung seiner Dampfdichte zur Controle ist, obgleich er leicht siedet, leider nicht vorhanden.

Von gleich grossem Interesse ist die von Berthelot ausgeführte Synthese einer den sogenannten gemischten Aethern entsprechenden Verbindung des Glyceryls aus Glycerin, Bromäthyl und Kalium durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 100°. Sie enthält $C_{14}H_{16}O_6$, ist also $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H.(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_6$, oder Diäthylglyceryloxydhydrat.

Was die Bildung der Typenformeln für Berthelot's Haloidhydrine anbelangt, so müssen hier zwei Fälle vorläufig scharf auseinander gehalten werden. Wie der Wassertypus des Aethyloxydhydrates durch ein Aequivalent Chlor unter Elimination nicht nur des mit dem Aethyloxyd verbundenen Wassers, sondern auch des letzten Aequivalentes Sauerstoff, nachdem die positive Natur des Radicales durch das negative Haloid neutralisirt worden, in den Wasserstoff oder Chlorwasserstofftypus vollständig übergeht, so tritt beim Glycerin 3Cl für $3HO + 3O$ ein und es resultirt das sogenannte Trichlorhydrin, dem Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ entsprechend. Es ist diess, den vorhin besprochenen entschieden wasserähnlichen Oxydverbindungen des Glyceryls gegenüber, ein zweiter entschiedener Fall. Nicht so die übrigen Hydrine.

Im Monochlorhydrin wird durch ein Aequivalent Chlor nur ein Drittel des Glyceryläquivalentes zur Neutralisation gebracht. Die positive Natur der übrigen zwei Drittel wird aber nicht aufgehoben. Diese bleiben demnach mit zwei Aequivalenten Sauerstoff und zwei Wasser vereinigt; für den Wasserstoff der letzteren können daher auch zwei Aequivalente eines, oder je eines zweier Säureradicale eintreten. Das Monochlorhydrin, auf Säuren als zweiatomiger Alkohol wirkend, wird demnach wesentlich dem Wassertypus, und zwar dem doppelten, unterzuordnen sein. Innerhalb seines Moleküles existirt aber eine Chlorverbindung, welche für sich allein, abgetrennt vom Uebrigen, dem Typus Chlorwasserstoff entspräche. Da das Monochlorhydrin beide Arten von Verbindungen vereinigt enthält, so muss seine Formel diese Vereinigung beider Typen ausdrücken. Meiner Ansicht nach entspricht dem am besten die Formel

$$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

oder noch vereinfacht, freilich nicht so scharf wie jene:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl.H_2 \end{matrix}\right\} O_4.$$

Im Dichlorhydrin ist die positive Natur des dreiatomigen Radicales zu zwei Drittheilen durch 2Cl neutralisirt; nur noch zu einem Drittel erhält sie sich und wirkt daher, mit $O + HO$ verbunden bleibend, als einsäurige Basis. Nach der vorhin gegebenen Entwickelung kommt ihm daher die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl_2H \end{matrix}\right\} O_2$$

oder besser

$$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \text{ zu.}$$

Behält man die dreiatomige Natur des Glyceryls im Gedächtniss, so glaube ich, dass für das Monochlorhydrin Berthelot's die Benennungen *Monochlorglyceryloxydhydrat*, für das Dichlorhydrin *Dichlorglyceryloxydhydrat* vollständig den Anforderungen an rationell gebildete Namen entspre-

chen. Es liegt auf der Hand, dass in ersterer Verbindung, weil zwei Drittheile des positiven Radicals nicht durch Chlor gesättigt sind, zwei Aequivalente Sauerstoff und daher nothwendig auch zwei Wasser damit vereinigt sein müssen. Ebenso unzweifelhaft liegt das bezügliche Verhältniss im Namen Dichlorglyceryloxydhydrat, ohne dass die Anzahl der Sauerstoff- und Wasser-Aequivalente noch besonders genannt zu werden brauchten. Sind die Namen auch länger als die Berthelot's, so kehrt sich die neuere Chemie nicht daran, wenn sie nur möglichst auch die Natur der Verbindungen ausdrücken. Dass die in den vorgeschlagenen Namen angedeutete Nomenclatur das thut, zeigt sich in der Fähigkeit, sich beliebig über die dreisäurigen Alkohole überhaupt ausdehnen zu lassen. Es ist uns von diesen freilich noch keiner als das Glycerin bekannt, indessen kann nicht an der Auffindung anderer gezweifelt werden. Die Nomenclatur Berthelot's passt aber nur für das Glycerin. Für andere, dreisäurige Alkohole müssten daher neue Namen erfunden werden, welche wenn deren viele entdeckt würden, unmöglich einander parallel laufen könnten.

Den Chlorverbindungen entsprechen das Monobromglyceryloxydhydrat

$$= \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Br \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 \text{ (Monobromhydrin Berthelot's)}$$

und das Dibromglyceryloxydhydrat

$$= \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Br_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \text{ (Dibromhydrin.)}$$

Dass diese Körper wirklich selbst die Rolle von Basen spielen, beweisen die Doppelverbindungen des Glycerins mit organischen Säuren und Holoiden. So das einfach benzoësaure Monochlorglyceryloxyd

$$= \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \\ H.C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\} O_4 \text{ *)},$$

*) Berthelot, Verbindungen des Glycerins mit Säuren. *Ann. de Chim. et de Phys. XLI, 216* u. dies. Journ. LXXII, 451.

das einfach essigsaure Monochlorglyceryloxyd

$$= \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} \\ H.C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_4 \text{*)},$$

das zweifach essigsaure Monochlorglyceryloxyd

$$= \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} \\ (C_4H_3O_2)_2 \end{matrix}\right\} O_4,$$

das essigsaure Dichlorglyceryloxyd

$$= \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \text{ und}$$

das essigsaure Chlorbromglyceryloxyd

$$= \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ ClBr \end{matrix}\right\} \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \text{ (Acetochlorhydrobromhydrin.)}$$

Das Trichlorhydrin und Tribromhydrin sind danach einfach

$$\text{Glycerylchlorid} = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} \text{ und}$$

$$\text{Glycerylbromid} = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Br_3 \end{matrix}\right\} \text{ zu nennen.}$$

Aus dem Bisherigen ergiebt sich von selbst die Formel des Trinitroglyceryloxydhydrats (Trinitroglycerin)

$$= \left.\begin{matrix} C_6H_2(NO_4)_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6.$$

Eigenthümliche Verhältnisse treten aber wiederum auf bei den noch nicht erwähnten Verbindungsgruppen des Glyceryls.

Beim Einleiten von trocknem Ammoniakgas in eine Lösung von Dibromglyceryloxydhydrat in absolutem Alkohol erhielt Berthelot ausser Bromammonium ein Salz, welches aus $C_6H_9NO_4 + HBr$ bestand und bei Behandlung mit Kalilösung eine flüchtige Flüssigkeit $C_6H_9NO_4$ lieferte, welche sich ganz wie ein Ammoniak verhielt. Er nannte sie Glyceramin. Als ein Glycerylamin in dem Sinne wie die Ammoniake der gewöhnlichen Alkoholradicale

---

*) *Berthelot et de Luca. Journal de Pharmac. et de Chimie. XXXIV, 19* u. dies. Journ. LXXII, 317.

kann sie nicht angesehen werden, denn diesen müssten die Formeln

$$N_2\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\\H_2\end{matrix}\right. ,\; N_2\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right. \text{ und } N_2\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right.$$

zukommen. Das Triglycerylamin könnte vielleicht auch noch durch die Formel N, C_6H_5 ausgedrückt werden. In Berthelot's Glycerylamin haben wir es auch mit einer Verbindung zu thun, welche auch nur ein Aequivalent Stickstoff enthält, aber nicht, wie es von vorn herein zu vermuthen stünde N, C_6H_5 ist, sondern noch H_4 und O_4 enthält. Diese dürfen aber durchaus nicht als Hydratwasser angesehen werden da sich mit dem neuen Körper ohne Austritt von Wasser Wasserstoffsäuren vereinigen, und z. B. die so entstandene salmiakartige Verbindung mit Platinchlorid ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $C_6H_{10}NO_4Cl, PtCl_2$ ist. Danach muss $C_6H_9NO_4$ ein wirkliches Ammoniak sein und diesem Typus untergeordnet werden können. Wird analog den in den Amiden der mehrbasischen Säureradicale uns bekannten Verhältnissen, angenommen, dass die ächten Amine mehrsäuriger Alkoholradicale denselben Aequivalentwerth haben müssen wie diese Radicale selbst, so muss auch die Anzahl der Stickstoffäquivalente in der Verbindung dem entsprechen. Umgekehrt würde sich dann aus der Anzahl von Stickstoffäquivalenten auf den Aequivalentwerth des in derselben Verbindung existirenden Radicales schliessen lassen. Das „Glyceramin" enthält nur 1N, das ein Atom Wasserstoff vertretende Radical kann daher auch selbst nur den Werth von 1H haben, trotz des dreiatomigen Glyceryls. Bei Formulirung der Haloidglyceride entwickelte ich die theilweise Aufhebung der positiven Natur des Radicales. Die Umstände scheinen mir hier so wie dort und auch die Formel des „Glyceramins" aus zwei Typen, dem des Wassers und des Ammoniaks zusammengesetzt zu sein. Dafür spricht die Entstehung des Körpers aus dem Dibromglyceryloxydhydrat, in welchem die positive Natur des Radicales zu zwei Drittheilen aufgehoben und dessen positiver Aequivalentwerth daher nur = 1H ist. Mit genann-

tem Werthe wird es auch im Ammoniak nur einem Aequivalent H substituirt. Die übrigen zwei Drittheile sind nun aber nicht mehr mit dem Brom verbunden, dieses wird vielmehr vollständig dazu verwandt, die entstehenden beiden Ammoniummoleküle zu sättigen, und wieder durch $2(O + HO)$ ersetzt.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Br_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + 2HO$$

wird dabei zu

$$N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}O_4\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}Br + N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}Br$$

Bei der Behandlung der ersteren Ammonium-Bromverbindung mit Kali kann daraus nur das Ammoniak

$$N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}O_4\\H\\H\end{matrix}\right.$$

entstehen, dieses aber ist $= C_6H_9NO_4$, der von Berthelot aufgestellten empirischen Formel. Ich bin mir wohl bewusst, dass die von mir gegebene Formel keinen sicheren Werth hat, der ihr nur dann erst beigelegt werden kann, wenn ähnliche Verbindungen bekannt werden, durch welche die Grundvoraussetzung auf die sie gebaut ist, Bestätigung findet, dass nämlich $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ mit $1H$ gleichwerthig ist und diesem substituirt werden kann. Es wäre ja nicht unmöglich wiewohl es unwahrscheinlich ist, dass die empirische Formel Berthelot's für das Glyceramin sich als unrichtig erweist. Vorläufig aber besteht sie für uns und lässt sich von auch sonst bestätigten Gesichtspunkten aus, auf die angegebene Weise gestalten. Es mögen nun demselben Bildungsgesetz folgende Verbindungen gesucht werden. Gelänge es ein Ammoniak von der empirischen Formel $C_6H_{11}N_2O_2$ darzustellen, so würde dieser Fund meiner

Ansicht Bestätigung sein. Die neue Verbindung würde zu ihrem natürlichsten Ausdruck die Formel

$$N_2\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.$$

haben.

Ebenso könnte ein Ammoniak aus $C_6H_7NO_2$ als einfachsten empirischen Ausdruck bestehen, dessen Aequivalent aber zu verdoppeln wäre, da die rationelle Formel

$$N_2\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2\\\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2\\H_2\end{matrix}\right.$$

sein müsste.

Nach dem angedeuteten Bildungsschema würde das Glyceryl neun ächte Ammoniake, in welchen nur die Elemente N, H, C und O auftreten, bilden können. Die zweisäurigen Alkohole müssten ebenso sechs ammoniakartige Verbindungen geben; von den einsäurigen kennen wir drei. Diese Zahlen würden danach im Zusammenhange mit dem Atomwerth der betreffenden Radicale stehen, d. h. sie wären stets das dreifache der Werthzahl. Ausserdem sind noch eine grosse Anzahl derartiger Verbindungen denkbar, welche durch Veränderungen innerhalb der Gruppe $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ selbst durch Substitution oder Eintreten von Haloiden zu Stande kommen.

Die rationelle Gestaltung der empirischen Formeln der Glycerinschwefelsäure und Glycerinphosphorsäure ist bisher nur der Pelouze'schen Glycerintheorie möglich gewesen, welche annahm, das einatomige Radical Glyceryl $= C_6H_7$ bilde mit O_5 seinen Aether, der seinerseits mit HO vereinigt den Alkohol gebe. Die beiden Glycerinsäuren sind danach der Aetherschwefelsäure und Aetherphosphorsäure völlig analog entstanden zu denken, denn ihre Formeln sind:

$$C_6H_7O_5, SO_3 + HO \text{ und}$$
$$C_6H_7O_5, PO_5 + 2HO,$$

so dass auf diese Weise eine einbasische und eine zweibasische Säure entstehen.

Nach der Typentheorie liessen beide sich nur dann einfach formuliren, wenn angenommen würde, das Radical des Glycerins sei $C_6H_7O_4$. Unter dieser Voraussetzung wären die Formeln:

$$\left.\begin{array}{l}S_2O_4\\C_6H_7O_4\end{array}\right\}O_4 \text{ oder } \left.\begin{array}{l}C_6H_7O_5\\HO\end{array}\right\}S_2O_6\text{ *) und}$$

$$\left.\begin{array}{l}PO_2\\C_6H_7O_4,H_2\end{array}\right\}O_6 \text{ oder } \left.\begin{array}{l}C_6H_7O_5\\(HO)_2\end{array}\right\}PO_5$$

Dass die Gruppe $C_6H_7O_4$ in beiden Fällen ein Aequivalent H vertritt, ist wohl nach der einbasischen Natur der Glycerinschwefelsäure und der zweibasischen der Glycerinphosphorsäure, nach der Analogie in Bildung und synthetischer Gleichung mit den entsprechenden Aethylverbindungen nicht zu bezweifeln. *Wie* diess aber stattfinden kann, dazu giebt meine beim „Glyceramin" entwickelte Anschauung, die ich hier wiederum bestätigt finde, den Schlüssel. Das dreiatomige Radical Glyceryl ist zu zwei Drittel seines positiven Werthes neutralisirt und wirkt, in Verbindung mit $O_2 + H_2O_2$ einatomig als

$$\left.\begin{array}{l}C_6H_5\\H_2\end{array}\right\}O_4.$$

Danach ist die Formel der Glycerinschwefelsäure

$$= \left.\begin{array}{l}S_2O_4\\ \left.\begin{array}{l}C_6H_5\\H_2\end{array}\right\}O_4,\ H\end{array}\right\}O_4,$$

worin H durch ein Aequivalent eines positiven Radicals unter Bildung eines neutralen Salzes vertreten werden kann; oder*

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}C_6H_5\\H_2\end{array}\right\}O_4,O\\ H\quad O\end{array}\right\}S_2O_6 = C_6H_8O_6, S_2O_6;$$

die Formel der Glycerinphosphorsäure:

$$\left.\begin{array}{l}PO_2\\ \left.\begin{array}{l}C_6H_5\\H_2\end{array}\right\}O_4,H_2\end{array}\right\}O_6 = C_6H_8O_6, HO, PO_5,$$

*) Eine oft benutzte Darstellungsweise der Aetherschwefelsäuren.

aus welcher durch Substitution von H_2 durch zwei Aequivalente eines positiven Radicales die eines neutralen Salzes wird.

Es bleiben noch einige aus dem Glycerin von Berthelot und de Luca dargestellte Verbindungen*) zur Besprechung übrig, über deren Natur wenig mehr bekannt ist, als ihre empirischen Formeln und gewöhnlichsten physikalischen Eigenschaften. Ihre Entstehungsweise spottet aller Analogien. Dass solche gar nicht vorhanden sein *können* zeigt übrigens der erste Blick auf die synthetischen Gleichungen besagter Körper und die Formeln der einsäurigen Alkohole. Ausdrücke, wie der von Berthelot für das Epibromhydrin angegebene

$$C_6H_5BrO_2 = C_6H_8O_6 + HBr - 4HO$$

sind für die einsäurigen Alkohole geradezu unmöglich, denn

$$C_4H_6O_2 + HBr - 4HO$$

ist ein Unding.

Noch unmöglicher sind aber Gleichungen, wie die für das Hemibromhydrin:

$$C_{12}H_9BrO_4 = 2C_6H_8O_6 + HBr - 8HO,$$

welche Berthelot übrigens selbst für zweifelhaft erklärt, auf die bekannten Alkohole anzuwenden. Die gewöhnlichen Mittel für rationelle Formulirung fehlen hier überhaupt gänzlich, denn auch Dampfdichtigkeitsbestimmungen sind nicht angestellt worden mit Ausnahme der des Epibromhydrins, welche übrigens sehr weit von der berechneten absteht (ber.: 4,66; gef.: 5,78). Berthelot erklärt diese Differenz als Folge der dem Condensationspunkte (138°) zu nahen Versuchs-Temperatur (178°). Einen geringen Einblick in die innere Constitution dieser Verbindungen lässt allein die Beobachtung zu, dass alle bei Erhitzung mit einem Silbersalze Glycerin zu regeneriren vermögen. Dem ist zu entnehmen, dass sie auch das Radical Glyceryl enthalten; ob aber einzig und allein, oder ob auch andere durch Umsetzungen entstandene, das

---

*) *Ann. de Chim. et de Phys. XLVIII,* und *Journ. de Pharm. et de Chim. XXXIV, 19* u. dies. Journ. LXX, 360 u. LXXII, 317.

ist nicht klar. Es würden dazu nicht nur qualitative, sondern vor allen Dingen quantitative Restitutionsversuche gehören. Ergäben sie mit Sicherheit, das aller Kohlenstoff der Verbindungen sich im Glycerin wieder findet so könnte angenommen werden, dass nur Glyceryl ihr organisches Radical wäre. Nach den empirischen Formeln scheint diess aber manchmal geradezu unmöglich zu sein.

Das in diesen letzteren Körpern durch die Forschung zum ersten Male berührte Gebiet verlangt noch weiterer Bebauung, ehe unsere Ansichten darüber zu einiger Sicherheit gelangen können. Vorläufig lässt sich bei mehreren nicht einmal irgend eine entfernt wahrscheinliche Ansicht in Bezug auf ihre innere Constitution aussprechen; so namentlich beim

Hemibromhydrin $= C_{12}H_9BrO_4 = 2C_6H_8O_6 + HBr - 8HO$,
Jodhydrin $= C_{12}H_{11}IO_6 = 2C_6H_8O_6 + HI - 6HO$ und
Bromhydrohexaglycerin $= C_{36}H_{27}BrO_{14} = 6C_6H_8O_6 + HBr - 22HO$.

Eher einer Formulirung fähig sind das Epichlorhydrin $= C_6H_5ClO_2$ und Epibromhydrin $= C_6H_5BrO_2$. Tritt zu dem dreiatomigen Radicale Glyceryl im Glycerin ein Aequivalent Chlor oder Brom, so wissen wir, dass das Monochlorglyceryloxydhydrat oder die entsprechende Bromverbindung entstehen:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right\}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 \text{ und } \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Br\end{matrix}\right\}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4,$$

in welchen $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$ gleichwertig ist mit H_2. Tritt dieser selbige Atomcomplex in den obigen Formeln für H_2 des Hydratwassers ein, so entstehen

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right\}\\\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\}O_4 \text{ und } \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Br\end{matrix}\right\}\\\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Br\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\}O_4.$$

Die von Berthelot gegebenen empirischen Formeln müssten dann freilich verdoppelt werden, wozu die Dampfdichtbestimmung des „Epibromhydrins" noch weniger als zur einfachen Formel passen würde. Erwiese sich der an-

gegebene mögliche Zusammenhang als richtig, so wären Epibrom- und Epichlorhydrin als die Aether der zweiatomigen alkoholartigen Verbindungen, aus welchen sie sich ableiten lassen, anzusehen und könnten Monochlorglyceryloxyd und Monobromglyceryloxyd genannt werden.

Mit der vorstehenden Entwicklung meiner theoretischen Ansichten über das Glycerin und seine Verbindungen, glaube ich in der That mit vollem Rechte über die früheren Glycerintheorien, deren Hauptschwächen ich kurz charakterisirte, hinausgegangen zu sein. Es bleibt mir nur noch eine gedrängte Kritik der Gerhardt'schen Anschauungsweise, welche gegenwärtig vielleicht die verbreitetste ist, übrig.

Gerhardt stellt das Glycerin und die Fette unter den zweifachen Wassertypus, nimmt aber darin kein zweiatomiges, sondern nur ein einatomiges Radical, $C_6H_5O_2$, an. Wenn die an und für sich schon logisch richtige Ansicht gelten soll, und bis heute hat sie stets durch die empirischen Erfahrungen Bestätigung gefunden, dass in jeder Verbindung beide Seiten (die negative und positive) ihrem Atomenwerthe nach gleich sein müssen, so könnte nach Gerhardt's Annahme des einatomigen Radicales $C_6H_5O_2$ im Glycerin die Formel dieses Körpers nur so ausgedrückt werden, dass eins der drei nicht zum Radicale gehörenden Wasserstoffäquivalente auf der positiven Seite stünde. Sie erhielte also folgende Form:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5O_2H \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4.$$

Danach könnten nur die beiden auf der negativen Seite stehenden Aequivalente Wasserstoff durch Säureradicale ersetzt werden, dem mit dem „Glyceryl" näher vergesellschafteten H aber könnte höchstens ein positives Radical von gleichartigem Werthe substituirt werden. Die Erfahrung lehrt aber, dass auch das letztere durch ein Säureradical vertretbar ist, es also nicht der positiven Seite der Verbindung angehören kann, sondern von ihr getrennt und den übrigen 2H beigesellt werden muss. Gerhardt schreibt daher seine Glycerinformel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O_4,$$

ihr kürzester und dabei völlig richtiger Ausdruck aber würde sein:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_4.$$

Man wäre in Folge davon genöthigt, auch einen Typus

$$\left.\begin{matrix} H \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_4$$

gelten zu lassen — eine Annahme, welche nicht wohl zulässig ist, da sie der negativen Seite der Verbindung ein ungeheures Uebergewicht giebt und damit die atome Gleichwerthigkeit beider Seiten völlig aufhebt.

Limpricht hat*) dieselbe dadurch zu retten gesucht, dass er unter Beibehaltung des Radicales $C_6H_5O_2$ die ganze Formel in zwei Hälften zerlegt, dem Glycerin also dem Typus

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2, \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

giebt. Nach ihm ist dasselbe nämlich als

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2, \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

zu bezeichnen. Der Gewinn seiner Auffassung gegenüber der Gerhardt'schen wird aber durch einen neuen Uebelstand völlig aufgehoben. Die beiden, neben dem eigentlichen Glyceryloxydhydrat herlaufenden Aequivalente Wasser stehen nämlich in gar keinem nothwendigen Zusammenhange mit dem eigentlichen Kerne des Ganzen, welcher vielmehr seinen vollen Abschluss schon in sich haben muss und zu seiner Existenz des Anhängsels gar nicht bedürftig sein kann. Dieses könnte folgerichtig keine andere Rolle als die von Krystallwasser spielen und müsste abgelöst werden können ohne eine Zerstörung des Radicales zur Folge zu haben. Ebenso bei den Säureverbindungen. Das Diacetin z. B. wäre nichts anderes als eine lose Verbindung zwischen essigsaurem Glyceryloxyd

*) Grundriss der organischen Chemie S. 302.

nd Essigsäurehydrat, das Triacetin eine eben solche zwichen dem wirklichen Salze und Essigsäureanhydrid — nnahmen, welche mit der wirklichen Natur der Verbinungen nicht zu vereinigen sind. Ueberhaupt gehen die rwähnten Widersprüche durch die Formeln aller Glycede, welche vor der Vollendung der Werke von Gerardt und Limpricht bekannt waren. Ausgenommen lein ist das Epichlorhydrin, welches danach als die einche Chlorverbindung des Radicales anzusehen ist:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Auch die Gerhardt'schen Formeln für die Glyceschwefelsäure und Glycerinphosphorsäure entbehren der bereinstimmung mit allen empirischen Erfahrungen ganz. an begreift nicht, warum die Sulfoglycerinsäure nach m Ausdrucke

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ S_2O_4 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$$

nbasisch und nicht vielmehr dreibasisch, die Phosphoycerinsäure

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ PO_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_8$$

reibasisch und nicht vierbasisch ist.

Alles Angeführte zusammengefasst genügt meiner eberzeugung nach, um die Glycerintheorie Gerhardt's in Anfang an unhaltbar zu machen, selbst wenn späten nicht noch Trichlorhydrin, Tribromhydrin und die esen analogen zwei Doppelverbindungen entdeckt woren wären. Es bleibt unter der Annahme von $C_6H_5O_2$ als dical des Glycerins für sie keine andere Wahl übrig, sie als einfache Haloidverbindungen eines durch Vertung von O_2 durch 2 Aequivalente Haloid entstandenen dicales anzusehen. Ist dasselbe $= C_6H_5Cl_2$, so kann es e beiden Verbindungen

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5Cl_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} \text{ und } \left.\begin{matrix} C_6H_5Cl_2 \\ Br \end{matrix}\right\}$$

„Trichlorhydrin" „Dichlorhydrobromhydrin"

eben. Ist es dagegen $= C_6H_5Br_2$, so entstehen daraus:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5Br_2\\Br\end{matrix}\right\} \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}C_6H_5Br_2\\Cl\end{matrix}\right\}$$

„Tribromhydrin" „Chlorhydrodibromhydrin".

Die einfache Substitution von Sauerstoff durch Chlor ist uns indessen ein unbekannter Vorgang, namentlich aber wenn dieselbe innerhalb des Radicales geschieht. Vorausgesetzt trotzdem die Möglichkeit, so muss die Leichtigkeit, mit welcher das Glycerin aus den erwähnten Verbindungen regenerirt werden kann, Verwunderung erregen; während es gar nicht überrascht, wenn das *ausser* dem Radical stehende Chlor sich leicht gegen den Sauerstoff des Silberoxydes austauschen lässt. Ueberdiess bleibt bei der Formel

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5Cl_2\\Cl\end{matrix}\right\}$$

die Naturnothwendigkeit, mit welcher bei Behandlung mit drei Aequivalenten Silberoxyd und Wasser stets

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O_4 + 3AgCl \quad \text{und nicht} \quad \left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 3AgCl$$

mit Uebriglassen von 2HO entsteht, ganz ohne Begründung und ist vorläufig unbegreiflich.

Nach der durch die vorangegangenen kritischen Betrachtungen, meiner Ansicht nach, gerechtfertigten Beseitigung aller bisher aufgestellten theoretischen Betrachtungsweisen des Glycerins und seiner Derivate fasse ich noch einmal die Hauptmomente meiner Theorie dieser wichtigen Verbindungen in Kürze zusammen.

Mit Würtz muss in dem von Berthelot zuerst als dreisäurigen Alkohol bezeichneten Glycerin das dreiatomige Radical *Glyceryl* $= C_6H_5$ angenommen werden. Alle Verbindungen seines Oxydes mit Wasser und einbasischen Säuren sind demzufolge dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}O_6$ unterzuordnen. Die Art und Weise ihrer Formulirung ergiebt sich ohne Weiteres nach den für den dreifachen Wassertypus von der Typentheorie schon anerkannten Gesetzen. Unter den *drei verschiedenen* Arten der den Säureäthern der gewöhn

lichen Alkohole entsprechenden Glyceride sind diejenigen die chemisch neutralen, welche drei Aequivalente des einatomigen Säureradicales enthalten. Das von der unorganischen Chemie aufgestellte Basicitätsgesetz findet daher seinem Wesen nach auch in der organischen Chemie volle Bestätigung.

Mit ihm im Einklange steht die von mir oben ermittelte theilweise Neutralisirung der dreiatomigen positiven Natur des Glyceryls. Die durch eine solche entstehenden Verbindungen finden ihren graphischen Ausdruck in der von mir angegebenen Vereinigung mehrerer verschiedener Typen zu einem Formelausdruck.

Wird die positive Natur des Glyceryls zu einem oder zwei Dritttheilen durch ein oder zwei Aequivalente der Haloide aufgehoben, so ist diese Verbindung einem nicht zur Vollendung gekommenen Chlorwasserstofftypus unterzuordnen, der sich seine Neutralisirung naturnothwendiger Weise durch Eintreten in einen anderen Typus suchen muss. Die bisher bekannten hierher gehörigen Gesammtverbindungen gehören bezüglich dem doppelten oder einfachen Wassertypus an. Innerhalb derselben gehen die Substitutionen des Wasserstoffs nach denselben Gesetzen wie gewöhnlich vor sich.

Dem vollkommenen Chlorwasserstofftypus gehören unter den bis jetzt bekannten Glyceriden vier Verbindungen an. Es sind diejenigen, in welchen das Radical Glyceryl mit drei Aequivalenten Haloid vereinigt ist.

Die theilweise Neutralisation der positiven Natur des Glyceryls kann auch nach dem unvollkommen durchgeführten Wassertypus vor sich gehen. In dieser Form kann das Radical in dem Typus Ammoniak den Wasserstoff vertreten und findet sich auch in den den Aethersäuren der einatomigen Alkohole entsprechenden sauren Verbindungen: Sulfoglycerinsäure und Phosphoglycerinsäure.

Von den von mir gegebenen Gesichtspunkten aus lassen sich nach den Regeln der Analogie die Formeln einer grossen Zahl von noch unbekannten Glyceriden

construiren, durch welche die wahrscheinlich zum Zie führenden Bildungsweisen (namentlich was die ammonia artigen Verbindungen anbelangt) angedeutet werden.

XXVII.
Zur Theorie der Polyammoniake.

Von

A. W. Hofmann.

(A. d. Ber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. Mai 1859.)

Phosphorreihe.

Bei der weiteren Ausführung einer Untersuchung übe die mehrsäurigen Stickstoffbasen, die mich seit längere Zeit beschäftigt, bin ich auf höchst complicirte Reactione gestossen, deren Entwirrung durch die Anzahl und Ana logie der gebildeten Producte unerquicklich erschwert is Um den Faden der Theorie nicht zu verlieren, habe ic für den Augenblick die Stickstoffreihe verlassen und mic mit den Phosphorbasen, zumal dem Triäthylphosphin be schäftigt, dessen rasche und scharfe Reactionen zugäng lichere Resultate versprachen.

Das Triäthylphosphin hat meine Erwartungen nich getäuscht. Die Reactionen dieses bemerkenswerthen Kör pers sind in der That so glatt, die Charaktere der Ver bindungen, die sich in ihnen bilden, so ausgebildet und scharf gezeichnet, dass ein eingehendes Studium derselben nicht fehlen kann die Theorie der polyatomen Basen in allgemeinerer Weise zu präcisiren.

Einwirkung des Aethylendibromürs auf das Triäthylphosphin.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirken die beiden Kör per nur langsam aufeinander ein, allein schon bei gelin dem Erwärmen findet eine lebhafte Reaction statt und die

durchsichtige Mischung erstarrt schnell zur blendend weissen Krystallmasse.

In Folge secundärer Reactionen ist die Zusammensetzung dieser Krystallmasse nicht selten complicirt. Gleichwohl habe ich mich durch geeignete Behandlung überzeugt, dass sie stets — obwohl in wechselnden Mengeverhältnissen — zwei Hauptproducte enthält, für welche sich — wenn man anders *Sesquipedalia verba* vermeiden will — nur schwierig geeignete Benennungen finden lassen. Ich will sie vor der Hand als *einatomiges* und *zweiatomiges Salz* unterscheiden.

Die Zusammensetzung dieser beiden Salze ist in folgenden Formeln gegeben.

Einatomiges Salz.

$$C_{16}H_{19}PBr_2 = (C_4H_5)_3P + C_4H_4Br_2$$
$$= ((C_4H_5)_3(C_4H_4Br)P)Br.$$

Zweiatomiges Salz.

$$C_{28}H_{34}P_2Br_2 = 2((C_4H_5)_3P) + C_4H_4Br_2$$
$$= ((C_4H_5)_6(C_4H_4)''P_2)''Br_2.$$

Aus diesen Formeln erhellt dass das Aethylendibromür je nach den Umständen fähig ist *ein* oder *zwei* Triäthylphosphin-Moleküle zu fixiren. Im ersten Falle bildet sich ein einatomiges Bromür entsprechend einem Aequivalent Chlorammonium, im zweiten Falle wird ein zweiatomiges Bromür erzeugt, dessen Molekül zwei Aequivalente Salmiak repräsentirt.

Einatomiges Salz.

Es bildet sich, obwohl nie in allzugrosser Menge, wenn man Triäthylphosphin mit einem Ueberschuss von Aethylendibromür behandelt. Drei oder vier Krystallisationen aus absolutem Alkohol liefern die neue Substanz im Zustand vollkommener Reinheit. Sie krystallisirt in grossen prachtvollen, farblosen Octaëdern von ausserordentlicher Löslichkeit in Wasser; in absolutem Alkohol sind sie etwas weniger löslich, unlöslich in Aether.

Silbersalze greifen nur die Hälfte des in dem neuen Körper enthaltenen Bromes an. Behandlung mit Chlorsilber z. B. liefert ein entsprechendes Chlorür, das noch ein Aequivalent Brom zurückbehält.

$$C_{16}H_{19}PBrCl = ((C_4H_5)_3(C_4H_4Br)P)Cl.$$

Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung dieses Chlorürs schlägt ein ziemlich schwer lösliches Doppelsalz nieder, das aus Wasser in langen wohlausgebildeten Prismen krystallisirt, welche

$$C_{16}H_{19}PBrCl, PtCl_2 = ((C_4H_5)_3(C_4H_5Br)P)Cl, PtCl_2$$

enthalten.

Durch die Einwirkung des Silberoxyds erleidet das einatomige Bromür eine bemerkenswerthe Umbildung. Der ganze Bromgehalt tritt aus und es entsteht eine Lösung von stark alkalischer Reaction, welche einer Base von der Zusammensetzung

$$C_{16}H_{21}PO_4 = \left.\begin{matrix}((C_4H_5)_3(C_4H_5O_2)P) \\ H\end{matrix}\right\} O_2$$

angehört.

Ich habe die Natur dieser Verbindung durch die Analyse des Jodürs und des Platinsalzes fixirt.

Das Jodür ist äussert löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether; aus der Alkohollösung wird es von Aether in mikroskopischen Prismen gefällt, welche

$$C_{16}H_{20}PO_2J = ((C_4H_5)_3(C_4H_5O_2)P)J$$

enthalten.

Das Platinsalz krystallisirt in grossen dunkelrothen Octaëdern von der Formel:

$$C_{16}H_{20}PO_2Cl, PtCl_2 = ((C_4H_5)_3(C_4H_5O_2)P)Cl, PtCl_2.$$

Zweiatomiges Salz.

Die alkoholische Mutterlauge des einatomigen Salzes enthält stets eine beträchtliche Menge der zweiatomigen Verbindung. Allein das geeignetste Verfahren, diese Substanz im Zustand der Reinheit zu erhalten, besteht in der Behandlung des einatomigen Salzes mit einem Ueberschuss von Triäthylphosphin.

$$C_{16}H_{19}PBr_2 + C_{12}H_{15}P = C_{28}H_{34}P_2Br_2.$$

Das einatomige Bromür fixirt demnach ganz einfach ein additionelles Triäthylphosphin-Molekül, wodurch es in ein wahres Diphosphonium-Dibromür verwandelt wird, welches zwei Molekülen Salmiak entspricht.

$$C_{28}H_{34}P_2Br_2 = ((C_4H_5)_6(C_4H_4)''P_2)''Br_2.$$

Das zweiatomige Bromür verliert unter dem Einfluss von Silbersalzen seinen ganzen Bromgehalt, indem sich eine Reihe wohlcharakterisirter, krystallisirbarer, zweiatomiger Verbindungen bildet. Die Einwirkung des Silberoxyds auf das neue Dibromür liefert die freie Base. Es ist diess eine äusserst kaustische Verbindung von grosser Löslichkeit und staunenswerther Stabilität.

Sie enthält:

$$C_{28}H_{36}P_2O_4 = \left.\begin{matrix}((C_4H_5)_6(C_4H_4)''P_2)'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$$

und entspricht mithin zwei Wassermolekülen.

Ich habe die Zusammensetzung der zweiatomigen Salzreihe vorzugsweise durch die Analyse eines prachtvollen Dijodürs sowie des Platin- und Goldsalzes festgestellt.

Das Jodür wird leicht durch Sättigung der freien Base mit Jodwasserstoffsäure erhalten. Diess Salz ist das charakteristischste Glied der Reihe. Es krystallisirt in langen weissen Nadeln von vollendeter Schönheit. Mässig löslich in Wasser, schwerlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether bietet das Jodür alle Bedingungen zur leichten Reindarstellung. Es enthält:

$$C_{28}H_{34}P_2J_2 = ((C_4H_5)_6(C_4H_4)''P_2)''J_2.$$

Das Platinsalz ist ein blassrothgelber, krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser, aber löslich in siedender concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Aus dieser Lösung scheidet es sich beim Erkalten in schönen Prismen ab, welche

$$C_{28}H_{34}P_2Cl_2, 2PtCl_2$$
$$= ((C_4H_5)_6(C_4H_4)''P_2)''Cl_2, 2PtCl_2$$

enthalten.

Das entsprechende Goldsalz krystallisirt in mikroskopischen goldglänzenden Nadeln.

$$C_{28}H_{34}P_2Cl_2, 2AuCl_3$$
$$= ((C_4H_5)_6(C_4H_4)''P_2)''Cl_2, 2AuCl_3.$$

Die Umwandlung des einatomigen Salzes in das zweiatomige hat mich zu einigen Versuchen geführt, welche die Construction der zweiatomigen Verbindungen noch schlagender veranschaulicht.

Das einatomige Bromür

$$((C_4H_5)_3(C_4H_4Br)P)Br$$

wird von dem Ammoniak und den Stickstoffbasen lebhaft angegriffen.

Versetzt man die alkalische Lösung dieses Bromürs mit einer Alkohollösung von Ammoniak, so giebt sich die chemische Action alsbald durch lebhafte Wärmeentwicklung zu erkennen. Die Lösung enthält nunmehr ein Dibromür, dessen Metall neben dem zweiatomigen Aethylen zur Hälfte aus Ammoniak und zur Hälfte aus Triäthylphosphin besteht.

$$((C_4H_5)_3(C_4H_4Br)P)Br + H_3N$$
$$= (H_3(C_4H_5)_3(C_4H_4)''PN)''Br_2.$$

Es ist diess ein Phosphammoniumdibromür zwei Molekülen Salmiak entsprechend; indem zwei Aequivalente Wasserstoff durch Aethylen und drei Aequivalente Wasserstoff durch Aethyl ersetzt sind.

Durch Behandlung mit Silberoxyd verwandelt sich das neue Bromür in eine stark kaustische äusserst stabile Verbindung

$$\left.\begin{matrix}(H_3(C_4H_5)_3(C_4H_4)''PN)'' \\ H_2\end{matrix}\right\} O_4,$$

welche alle Eigenschaften der Kalilauge zeigt.

Die freie Base mit Jodwasserstoffsäure oder Chlorwasserstoffsäure gesättigt liefert das entsprechende Dijodür und Dichlorür. Letzteres giebt mit Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag, der sich aus Wasser umkrystallisiren lässt und

$$(H_3(C_4H_5)_3(C_4H_4)''PN)''Cl_2, 2PtCl_2$$

enthält.

Ich habe denselben Versuch mit Aethylamin und mit Trimethylamin wiederholt. Man beobachtet genau dieselben Erscheinungen.

Es bilden sich die Dibromüre:

$$(H_2(C_4H_5)_4(C_4H_4)''PN)''Br_2 \text{ und}$$
$$((C_2H_3)_3(C_4H_5)_3(C_4H_4)''PN)''Br_2$$

und durch Behandlung derselben mit Silberoxyd die kaustischen Verbindungen:

$$\left.\begin{matrix}H_2(C_4H_5)_4(C_4H_4)''PN)''\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 \text{ und}$$
$$\left.\begin{matrix}((C_2H_3)_3(C_4H_5)_3(C_4H_4)''PN)''\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Die Chlorüre dieser beiden letzten Basen bilden schöne Platinsalze, die in langen feinen hochgelben Nadeln krystallisiren. Durch ihre Analyse war es leicht die Natur der beschriebenen Phosphammonium-Verbindungen zu präcisiren. Sie enthalten

$$(H_2(C_4H_5)_4(C_4H_4)''PN)''Cl_2, 2PtCl_2 \text{ und}$$
$$((C_2H_3)_3(C_4H_5)_3(C_4H_4)''PN)''Cl_2, 2PtCl_2.$$

Die Bildung der beschriebenen Verbindungen liefert den Schlüssel zum Verständniss der Diammoniumbasen. Analoge Untersuchungen in der Stickstoffreihe und namentlich Versuche über die Diammoniake, mit denen ich beschäftigt bin, werden, hoffe ich, das Bild vervollständigen. Uebrigens treten schon jetzt die Beziehungen der neuen Körper zu den zweiatomigen Alkoholen in bestimmten Umrissen hervor.

Aethylen Alkohol.	Intermediärer Bromwasserstoffäther.	Bromwasserstoffäther.
$\left.\begin{matrix}H\\(C_4H_4)''\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\O_2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)''\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Br\end{matrix}$	$(C_4H_4)''\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$
Einatomige Base.	Erstes einatom. Bromür.	Zweiatom. Bromür.
$\left.\begin{matrix}(P(C_4H_5)_3H)\\(C_4H_4)''\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\O_2\end{matrix}$	$(P(C_4H_5)_3(C_4H_4Br))Br$	$\left\{\begin{matrix}P(C_4H_5)_3\ ''\\(C_4H_4)''\\P(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}$
Zweiatomige Base.	Zweites einatomiges Bromür.	Gemischtes zweiatomiges Bromür.
$\left.\begin{matrix}(P(C_4H_5)_3H)\\(C_4H_4)''\\(P(C_4H_5)_3H)\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\O_2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}(P(C_4H_5)_3H)\\(C_4H_4)''\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Br\end{matrix}$	$\left\{\begin{matrix}P(C_4H_5)_3\ ''\\(C_4H_4)''\\N\ \ H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}$
Gemischte zweiatomige Base.		Gemischtes zweiatomiges Bromür.
$\left.\begin{matrix}(P(C_4H_5)_3H)\\(C_4H_4)''\\(N(C_2H_3)_3H)\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\O_2\end{matrix}$		$\left\{\begin{matrix}P(C_4H_5)_3\ ''\\(C_4H_4)''\\N(C_2H_3)_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}$

XXVIII.

Zur Geschichte der Diamide. Cyansaures Phenyl und Schwefelcyanphenyl.

Die schon vor langer Zeit von ihm entdeckten Anilinverbindungen (s. dies. Journ. LI, 224 f.) Carbanilid und Sulphocarbanilid betrachtet A. W. Hofmann (Philos. Mag. (4.) XVII. No. 111. p. 63) als Derivate von 2 Molekülen Ammoniak (Diammonias), in denen 2 Aeq. Wasserstoff durch Phenyl, zwei andere durch die zweiatomigen Radicale C_2O_2 resp. C_2S_2 ersetzt sind. Demgemäss entsprechen die Formeln der beiden Verbindungen denen des Harnstoffs und Schwefelammoniums

$$N_2\left\{\begin{matrix} C_2O_2 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. \qquad N_2\left\{\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right.$$

Carbanilid. Harnstoff.

$$N_2\left\{\begin{matrix} C_2S_2 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. \qquad N_2\left\{\begin{matrix} C_2S_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right.$$

Sulfocarbanilid. Schwefelcyanammonium.

Auch herrscht zwischen ihnen eine gewisse Analogie in der Entstehungsart, denn dass aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak Schwefelcyanammonium sich bilde, ist längst bekannt und neuerlich hat man beobachtet, dass wirklich Harnstoff durch Einwirkung von Phosgengas auf Ammoniakgas entstehe. Wenn man aber die chemische Natur der vier Stoffe vergleicht, so wird man wenig Neigung finden, sie neben einander zu stellen, da das Schwefelcyanammonium ein Salz ist und die andern wenn nicht basisch wenigstens indifferent sind. Inzwischen enthüllt auch die Einwirkung kräftiger Reagentien in den genannten Anilidverbindungen gewissermaassen eine salzartige Constitution. Man kann nämlich beide nach Analogie des Harnstoffs spalten in cyansaures, beziehentlich schwefelcyanwasserstoffsaures Phenyl und Anilin, nämlich

Harnstoff		Cyansäure		Ammoniak
$C_2H_4N_2O_2$	=	C_2HNO_2	und	NH_3
Carbanilid		cyans. Phenyl		Anilin
$C_{26}H_{12}N_2O_2$	=	$C_{14}H_5NO_2$	und	$C_{12}H_7N$
Sulfocarbanilid		Schwefelcyan-phenyl		Anilin
$C_{26}H_{12}N_2S_2$	=	$C_{14}H_5NS_2$	und	$C_{12}H_7N$
Schwefelcyan-ammon		Schwefelcyan-wasserstoff		Ammoniak.
$C_2H_4N_2S_2$	=	C_2HNS_2	und	NH_3.

Die Zerlegung geht ohne Schwierigkeit von statten.

Unterwirft man die Anilidverbindungen der Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure, Chlorzink oder Chlorwasserstoffgas, so erhält man aus dem Carbanilid das cyansaure Phenyl, eine Substanz, welche der Verf. schon früher als Zersetzungsproduct des Oxamelanils kennen lehrte und Anilocyansäure nannte (s. dies. Journ. LI, 228. 229). Das Sulfocarbanilid dagegen liefert Schwefelcyanphenyl, eine bisher unbekannte Substanz.

Man erhält durch Rectification über wasserfreier Phosphorsäure leicht das *Schwefelcyanphenyl* rein als eine farblose Flüssigkeit von 1,135 spec. Gew. bei 15,5° und 222° C. Kochpunkt bei 0,762 Barom. Es riecht aromatisch und stechend, entfernt wie Senföl, dem es in der Phenylreihe entspricht. Durch kochendes Wasser und Salzsäure wird es nicht zersetzt, durch Alkalien in weingeistiger Lösung dagegen, und zwar zuerst in Sulfocarbanilid, dann in Carbanilid ($2.C_{14}H_5NS_2$ und $4\dot{K} = C_{26}H_{12}N_2S_2$, 2KS und $2\dot{K}\ddot{C}$, ferner $2.C_{14}H_5NS_2$ und $6\dot{K}$ und $2\dot{H} = C_{26}H_{12}N_2O_2$, 4KS und $2\dot{K}\ddot{C}$).

Durch gelindes Erwärmen mit Anilin verwandelt es sich sogleich in Sulfocarbanilid ($C_{14}H_5NS_2 + C_{12}H_7N = C_{26}H_{12}N_2S_2$). Auf ähnliche Art mit Ammoniak in weingeistiger Lösung behandelt geht es über in *Sulfophenylcarbamid* ($C_{14}H_5NS_2 + NH_3 = C_{14}H_8N_2S_2$), das Thiosinnamin der Phenylreihe, gleich diesem eine schwache Base. Dasselbe verbindet sich mit salpetersaurem Silberoxyd und mit Platinchlorid. Mit Silbersalz gekocht vertauscht es seinen Schwefel gegen Sauerstoff und verwandelt sich in das bekannte Phenylcarbamid $C_{14}H_8N_2O_2$.

XXIX.

Ueber Aethylen-Anilin.

Durch die Einwirkung von Aethylenbromid, $C_4H_4Br_2$, auf Anilin entstehen nach A. W. Hofmann (Philos. Mag. (4.) XVII. No. 111. p. 66) drei iso- oder polymere Basen, von denen erst die eine — das *Aethylen-Phenylamin* — einem genauern Studium unterworfen ist.

Wenn ein Gemisch von 1 Volum Aethylenbromid und 2 Vol. Anilin einige Zeit der Siedhitze des Wassers ausgesetzt wird, so erstarrt es krystallinisch und besteht dann aus Bromwasserstoff-Anilin und drei neuen Basen, von denen die in Alkohol ganz unlösliche und die darin sehr leicht lösliche den geringeren Antheil bilden, während die einigermaassen schwer lösliche am reichlichsten sich bildet. Diese scheidet sich in schönen weissen Nadeln aus, und wird leicht durch zweimaliges Krystallisiren aus Holzgeist rein erhalten. Man destillirt desshalb das erste Product der Einwirkung des Aethylenbromids auf Anilin mit Wasser, um überschüssiges Anilin und Bromid zu entfernen, zersetzt den Rückstand mit starker Kalilauge, wäscht und destillirt die harzige Masse mit Wasser und behandelt sie schliesslich mit siedendem Weingeist, worauf aus dem Filtrat das Aethylenphenylamin auskrystallisirt.

Dasselbe ist geruch- und geschmacklos, perlglänzend, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, besser in siedendem Alkohol, auch in Aether. Die Lösung in Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure giebt gut krystallisirte Salze, das chlorwasserstoffsaure Salz Niederschläge mit Platinchlorid und Goldchlorid.

Das Aethylen-Phenylamin schmilzt bei 148°, kocht bei 300° und lässt sich nicht unzersetzt destilliren, es liefert dabei beträchtliche Mengen Anilin. Seine Zusammensetzung ist $C_{16}H_9N$ und seine Entstehung veranschaulicht sich so

$$2.\,C_{12}H_7N \text{ und } C_4H_4Br_2 = C_{12}H_7NHBr \text{ und } C_{16}H_9NHBr.$$

Die Frage, welche rationelle Zusammensetzung der Base zukommt, ob $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, hat sich zu Gunsten der erstern Formel entschieden, da durch Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl kein weiteres Aequivalent Wasserstoff verdrängt werden konnte. Aber die Einwirkung dieser beiden Jodide war doch sehr bemerkenswerth und lieferte gelbliche krystallinische Verbindungen von ungewöhnlicher Zusammensetzung.

Die Methylverbindung bestand aus

$$C_{34}H_{21}N_2J = \left.\begin{matrix}C_{16}H_9N\\C_{16}H_9N\end{matrix}\right\}C_2H_3J$$

Die Aethylverbindung aus $C_{36}H_{23}N_2J = \left.\begin{matrix}C_{16}H_9N\\C_{16}H_9N\end{matrix}\right\}C_4H_5J$.

Jede derselben gab durch Behandlung mit Silberoxyd eine stark alkalische Flüssigkeit, welche nach Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid ein gelbes amorphes Platindoppelsalz fallen liess

$$\left.\begin{matrix}C_{16}H_9N\\C_{16}H_9N\end{matrix}\right\}C_2H_3Cl + PtCl_2$$

und $\left.\begin{matrix}C_{16}H_9N\\C_{16}H_9N\end{matrix}\right\}C_4H_5Cl + PtCl_2$.

Es fragt sich nun, wie ist die Zusammensetzung dieser methylirten und äthylirten Verbindung zu deuten? Etwa wie die Verbindung des Quecksilberjodids mit 2 Aeq. Ammoniak? Oder muss nicht vielleicht die Formel des Aethylen-Phenyl verdoppelt werden, so dass es ein Diamin wird? Der Verf. entscheidet sich lieber für letzteres, obgleich es dann auffallend ist, dass eine zweisäurige Base sich nur mit 1 Aeq. Jodmethyl und Jodäthyl verbinden sollte, während ihr Chlorid doch die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$ hat. Indessen zieht der Verf. als analoges Beispiel das Chinin an, welches nach Entdeckung seiner Methyl- und Aethyl-Derivate unzweifelhaft $C_{40}H_{24}N_2O_4$ geschrieben wird. Mit der Natur eines Diamins stimmt auch die Zersetzung des Aethylen-Phenylamins bei der Destilla-

tion überein, während die Monoamine des Anilins ohne Zersetzung flüchtig sind.

Von der gleichen Zusammensetzung, wie sie das Aethylen-Phenylamin hat, kennen wir noch zwei andere Basen, deren wesentliche Verschiedenheit auch durch ihre Formeln zur Anschauung kommt, nämlich Natanson's Acetylanilin oder Vinylphenylamin $\left.\begin{matrix} C_4\,H_3 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ und Dusart's Phtalidin $\left.\begin{matrix} C_{16}H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$, letzteres vielleicht ein Abkömmling des Styrols.

XXX.

Einwirkung des Chlorkohlenstoffs auf Anilin. Cyantriphenyldiamin.

Wenn nach A. W. Hofmann (Philos. Magaz. (4.) XVIII. No. 112. p. 131) 3½ Gewichtsth. Anilin und 1 Th. Zweifach-Chlorkohlenstoff, beide wasserfrei, einige Zeit bis auf 170° C. erhitzt werden, so erhält man eine schwarze weiche schleimige oder harte brüchige Masse. Diese giebt an Wasser etwas ab und hinterlässt ein mehr oder weniger festes Harz.

Die wässrige Lösung wird durch Kali ölartig gefällt und beim Erhitzen geht Anilin fort, während ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel zurückbleibt. Durch mehrmaliges Krystallisiren aus Weingeist wird die Substanz ganz farblos und in der Mutterlauge ist eine carmoisinrothe Substanz gelöst.

Der in Wasser unlösliche harzige Theil enthält, sowohl von der weissen krystallisirbaren als von der carmoisinrothen Substanz beträchtliche Mengen.

Der krystallinische Körper ist eine Base, schwerlöslich in siedendem Weingeist, unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Sie krystallisirt aus Alkohol in vierseitigen langen

Tafeln, löst sich leicht in Säuren und wird daraus durch Alkalien als blendend weisser Niederschlag gefällt. Ihre Zusammensetzung ist

$$C_{38}H_{17}N_3.$$

Damit stimmt die Zusammensetzung der chlorwasserstoffsauren Verbindung $C_{38}H_{17}N_3HCl$ und des gelben in Salzsäure sehr leicht löslichen Platindoppelsalzes $C_{38}H_{17}N_3HCl + PtCl_2$ überein.

Der Process der Bildung dieser Base ist daher

$$6.C_{12}H_7N \text{ und } C_2Cl_4 = C_{38}H_{17}N_3HCl \text{ und } 2.(C_{12}H_7NHCl).$$

Die rationelle Zusammensetzung derselben sieht der Verf. als die eines Diamins an, in welchem 2 At. Wasserstoff als solche, 3 durch Phenyl und 1 durch Cyan vertreten vorhanden sind, also *Cyantriphenyldiamin*

$$\left.\begin{matrix} C_2N \\ (C_{12}H_5)_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$$

Diese Base steht in nahem Zusammenhange mit dem sogenannten Melanilin, welches man als Cyandiphenyldiamin $\left.\begin{matrix} C_2N \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$ betrachten kann und ähnelt demselben auch in seinen allgemeinen Eigenschaften auf eine merkwürdige Art.

Die jetzt bekannten Diamine der Phenylreihe sind folgende:

Diäthylen-Diphenyl-Diamin $\left.\begin{matrix} (C_4H_4)_2 \\ (C_{12}H_5)_2 \end{matrix}\right\} N_2.$

Formyl-Diphenyl-Diamin $\left.\begin{matrix} (C_2H) \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} C_2.$

Cyan-Diphenyl-Diamin (Melanilin) $\left.\begin{matrix} C_2N \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2.$

Cyan-Triphenyl-Diamin $\left.\begin{matrix} C_2N \\ (C_{12}H_5)_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$

XXXI.
Verhalten des Triäthylphosphins zu Schwefelkohlenstoff.

Die ungemein starke Verwandtschaft des Triäthylphosphins zu Schwefel, welche selbst Schwefelverbindungen wie Schwefelstickstoff ihren Schwefel entzieht, um damit die bekannte Verbindung $(C_4H_5)_3PS_2$ zu bilden, führt nach A. W. Hofmann (Philos. Mag. (4.) XVII. No. 112. p. 136) nicht zu gleichem Resultat beim Schwefelkohlenstoff.

Unter heftiger Wärmeentwickelung verbinden sich Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff, beide in ätherischer Lösung zusammengemischt, und es scheiden sich sogleich prächtig carmoisinrothe Krystalle aus. Die geringste Menge der Phosphorbase mit einer Spur Schwefelkohlenstoff in Berührung liefert noch ein Netzwerk rother Krystalle. Die neue Verbindung ist ganz in Wasser und fast ganz in Aether unlöslich, aber löslich in Alkohol, und um so mehr, wenn derselbe überschüssigen Schwefelkohlenstoff enthält. Die Krystalle, welche der Chromsäure ähneln, schmelzen bei 95° C. und verflüchtigen sich dabei stark, ja schon bei gewöhnlicher Temperatur sind sie flüchtig, schnell erhitzt zersetzen sie sich theilweis. Ihre Zusammensetzung ist

$$C_{14}H_{15}PS_4 = (C_4H_5)_3P + C_2S_4.$$

Trocken erhalten sie sich, in feuchter und namentlich dabei warmer Luft zersetzen sie sich, indem sie gelb werden und Schwefelwasserstoff aushauchen.

Die Verbindung hat die Eigenschaften einer schwachen Base, sie löst sich leicht in concentrirter Salzsäure farblos auf und wird daraus durch Alkali unverändert, wiewohl von hellerer Farbe, wieder gefällt. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid ein hellgelbes amorphes Doppelsalz, unlöslich in Alkohol und Aether, beim Trocknen sich zersetzend. Aehnlich verhält sich ein Goldsalz.

Die alkoholische Lösung der Verbindung wird durch salpetersaures Silberoxyd zerlegt, indem Schwefelsilber sich bildet.

Eine ähnliche Verbindung wie Triäthylphosphin liefert auch Trimethylphosphin mit Schwefelkohlenstoff, nur ist sie etwas heller von Farbe, flüchtiger und leichter in Alkohol, auch ein wenig in Wasser löslich.

Triäthylarsin bildet mit Schwefelkohlenstoff nach längerer Zeit lange Nadeln, die vielleicht die analoge Arsenverbindung sind. Triäthylstibin ist indifferent gegen Schwefelkohlenstoff.

Die Constitution oben genannter Verbindung hat nach dem Verf. ihre beste Analogie in der Sulfocarbaminsäure $C_2S_4NH_3$. Ersetzt man in dieser Formel das Ammoniak durch Triäthylphosphin, so bekommt man die Zusammensetzung des in Rede stehenden Körpers.

[Aber die Eigenschaften sind freilich entgegengesetzter Art, und wenn man sich den Wasserstoff der Sulfocarbaminsäure, wie üblich, auf zweierlei Weise angeordnet denkt, etwa so: $HNH_2C_2S_4$, dann ist es schwer, den Vergleich streng auf die Aethylverbindung anzuwenden weil jedes Aeq. H durch 1 Aeq. C_4H_5 ersetzt angenommen werden muss. D. Red.]

XXXII.
Die Bestandtheile des Scammoniums.

Seine früheren Angaben über die Zusammensetzung der Spaltungsproducte des Scammoniums (s. dies. Journ. LXXIII, 147) widerruft Dr. F. Keller (Ann. der Chem. u. Pharm. CIX, 209), indem er sich überzeugte, dass die damals analysirten Verbindungen keine reine Substanzen waren.

Nach seinen neuen Beobachtungen enthält das Scammonium einen Aldehyd oder wenigstens diesen nahestehenden Körper und einen harzähnlichen Stoff durch dessen Spaltung ein zuckerartiges Kohlehydrat und Valeriansäure, vielleicht auch Ameisensäure, sich bilden.

Die Spaltung des Scammonium durch Säuren bewirkt man in einer nicht zu verdünnten weingeistigen Lösung desselben, die mehrmals durch Knochenkohle filtrirt ist, vermittelst des gleichen Volums englischer Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffgas. Nach 8 Tagen der Ruhe scheidet sich bei Wasserzusatz eine Masse krystallinischer Schuppen aus, die bei langsamer Bildung deutliche Krystalle des klinorhombischen Systems werden. Diese reinigt man durch Umschmelzen in sehr verdünnter Kalilauge und Umkrystallisiren aus Weingeist. Sie reagiren neutral, schmelzen bei 37—38° zu einem gelblichen Oel und sind isomer mit dem Aldehyd der Oenanthylsäure, sie bestehen aus $C_{28}H_{28}O_4$, in 100 Th.:

				Berechnet.
C	73,39	73,57	73,63	73,68
H	12,48	12,55	12,42	12,28
				14,04

Dieser Körper löst sich in alkoholischer concentrirter kochender Kalilauge allmählich auf und zersetzt sich dabei. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich eine Substanz, die zu der Classe der Alkohole gehört und an Kali gebunden bleibt eine Säure zurück, welche auf Zusatz von Schwefelsäure in der Gestalt weisser Flocken, in der Wärme ölartig, erkaltend atlasglänzend, sich ausscheidet. Ihr Schmelzpunkt ist 60—61° C. Ihr Silbersalz, aus der heissen alkoholischen schwach mit Ammoniak übersättigten Lösung gefällt, ist flockig und besteht aus $\dot{A}gC_{30}H_{27}O_5$, in 100 Th.:

					Berechnet.
C	49,39	49,26			49,58
H	7,89	8,09			7,43
O	—	—			13,24
Ag	—	—	29,33	29,63	29,75

Die Säure, möglichst gereinigt, besteht aus $C_{30}H_{28}O_6$, in 100 Th.:

		Berechnet.
C	70,28	70,31
H	11,13	10,93
O		18,76

Die früher (a. a. O.) vom Verf. sogenannte Scammonolsäure sollte dieselbe Säure sein, aber ihre Formel

$_{6}H_{36}O_{7}$ musste falsch sein, weil die Art ihrer Darstellung . keiner reinen Substanz führen konnte.

Die von dem oben erwähnten Aldehyd getrennte hwefelsäurehaltige Flüssigkeit giebt an Aether eine Subanz ab, die mit Ammoniak deutliche Krystalle bildet, lbersalze reducirt und sich also wie ein Aldehyd verhält, r Verf. scheint dieses Aldehyd als Valeral $C_{10}H_{10}O_{2}$ anisehen, da sich auch Valeriansäureäther nachweisen lässt. enn man nämlich die mit Aether erschöpfte rückständige üssigkeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt, den Al›hol und Aether abdestillirt, so entweichen dabei zuleich kleine Mengen Aldehyd und Baldrianäther. Die ickständige Lösung zur Trockne verdampft und mit Alohol extrahirt liefert einen dunkeln Syrup, der erst nach em Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Reaction auf ucker giebt.

Darnach construirt der Verf. das Scammonium aus lgenden Bestandtheilen:

$$\begin{array}{l} C_{28}H_{28}O_{4} \\ C_{10}H_{10}O_{2} \\ \underline{C_{36}H_{27}O_{27}} = 3 . C_{12}H_{9}O_{9} \\ C_{74}H_{65}O_{33} \end{array}$$

Wenn ausserdem, wie wahrscheinlich, noch das Alhyd der Ameisensäure vorhanden ist, so bestätigt sich ɜ alte Formel des Verf. $C_{76}H_{67}O_{35}$.

Wird das Scammonium in alkoholischer Lösung mit ulistücken gekocht, so färbt sich die Flüssigkeit sogleich ılb, trübt sich allmählich und setzt bei fernern Zusatz n Weingeist dunkle Flocken ab. Die über diesen stehende ›sung wird durch Wasser reichlich gefällt und die hierırch abgeschiedenen Flocken sind der oben erwähnte lkohol. Man destillirt den Weingeist ab und ersetzt ihn ırch Wasser; zuletzt geht der Alkohol in die Kühlröhre ›er und tritt in gallertartigen Pfropfen aus derselben. ieselben schmelzen auf Wasser bei 40° C. zu einer klaa Oelschicht und diese erstarrt zart krystallinisch. Die nalyse ergab die Zusammensetzung $C_{26}H_{28}O_{2}$, in 100 heilen:

			Berechnet.
C	77,95	78,06	78
H	14,08	14,15	14
O	—	—	8

Derselbe entsteht also folgendermassen: $2.C_{28}H_{28}O_4 = C_{26}H_{28}O_2$ und $C_{30}H_{28}O_6$.

Die rückständige weingeistige Kalilösung, welche vom ebenerwähnten Alkohol getrennt war, enthielt Valeriansäure (doch wohl neben der andern Säure $C_{30}H_{28}O_6$), und diese wurde durch Entwässerung, den Siedepunkt von 170—175° und die Analyse ihres Silbersalzes erkannt.

XXXIII.
Ueber den Kresylalkohol.

Zur Bestätigung der Annahme eines Kresylalkohols, welche früher Fairlie (s. dies. Journ, LXIII, 295) gemacht hat, theilt L. Duclos einige Versuche mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 135), die er unter Prof. Will's Leitung angestellt.

Es wurde ausser dem Kreosot des Steinkohlentheers auch das des Holztheers in Untersuchung genommen, über dessen Constitution bekanntlich die Acten noch nicht geschlossen sind. Zur Gewinnung des Kresylalkohols aus ersterem diente käufliches von Merck bezogenes Steinkohlenkreosot, aus letzterem der in der Giessener Holzgasfabrik gewonnene Theer aus Fichtenholz.

Der Holztheer wurde für sich destillirt, das zwischen 150 und 220° Uebergegangene mit mässig concentrirter Natronlauge, darauf mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und diess so oft wiederholt, bis das zuletzt Abgeschiedene sich völlig klar in Natronlauge löste. Schliesslich wusch man es mit Wasser, trocknete über Chlorcalcium und unterwarf es der fractionirten Destillation, wodurch ein bei 187° und ein bei 203° siedender Antheil erhalten wurde.

Das Destillat von 187° Siedepunkt erstarrte bei —18°
u langen Prismen, hatte ein spec. Gew. = 1,0554 und
lle Eigenschaften, auch die Zusammensetzung des Phenyl-
'kohols, denn 100 Th. enthielten:

		Berechnet.
C	76,71	76,59
H	6,75	6,38

In concentrirter Schwefelsäure löste sich die Substanz
id gab eine gepaarte Säure, die mit Kalkmilch abgesät-
gt ein aus Alkohol krystallinisch zu erhaltendes Salz
fert, übereinstimmend in dem Kalkgehalt mit dem des
ienylschwefelsauren Kalks.

Der bei 203° siedende Antheil des Holztheer-Kreosots
atte alle Eigenschaften, welche Fairlie (a. a. O.) für
as Kresylhydrat angiebt, nur war seine Löslichkeit in
mmoniak nicht geringer als die des Phenylhydrats, wäh-
nd nach Gerhardt dasselbe in Ammoniak fast ganz
ilöslich sein soll.

Die Analyse stimmte auch mit Fairlie's Formel
$_{14}H_8O_2$ überein, denn es gaben 100 Th.:

			Berechnet.
C	77,23	77,26	77,77
H	7,54	7,52	7,41
O	—	—	14,82

In Alkohol und Aether löst sich die Substanz in allen
erhältnissen, mit Salpetersäure erhitzt sie sich heftig und
ebt eine braune Masse, mit Kalium und Natrium unter
asserstoffentwickelung kleine zerfliessliche Nadeln. Die
isserige Lösung des Kresylhydrats, auf Fichtenholz ge-
öpfelt und dann mit Salzsäure befeuchtet, zeigt im Son-
nnlicht die blaue Färbung.

Mit concentrirter Schwefelsäure bei 60° behandelt,
ntsteht *Kresylschwefelsäure* unter röthlicher Färbung. Deren
leisalz bildet einen farblosen Syrup, bei 100° nach und
ach eine amorphe Masse, die sich bei 140° zersetzt und
5,42 p.C. Blei enthält, die Formel $C_{14}H_7PbS_2O_8$ verlangt
5,67 p.C. Pb. Das leichtzersetzbare Barytsalz bildet eben-
alls eine amorphe Masse mit 26,27 p.C. Baryum, die For-
nel $C_{14}H_7BaS_2O_8$ verlangt 26,81 p.C.

Mononitrokresylsäure entsteht durch vorsichtiges Eintragen von sehr verdünnter Salpetersäure in eine bis 60—70° erwärmte wässerige Lösung des Kresylalkohols. Aus der gelbbraunen aromatisch riechenden Flüssigkeit scheidet sich die Säure in ölartigen Tropfen am Boden des Gefässes aus; diese werden mit Wasser gewaschen, im Vacuo getrocknet und bilden dann ein syrupsdickes geruchloses gelbbraunes Liquidum, welches leicht in Alkohol sich löst, die Haut gelb färbt und aus $C_{14}H_7(NO_4)O_2$ besteht, in 100 Th.:

		Berechnet.
C	55,00	54,90
H	4,77	4,57

Dinitrokresylsäure, welche schwieriger rein zu erhalten ist, wird am besten aus der Kresylschwefelsäure gewonnen, wenn man diese mit dem 5—6fachen Volum Wasser verdünnt und mit wenig Salpetersäure (mit gleichem Volum Wasser verdünnt) erwärmt. Zuerst scheidet sich ein braunes Harz aus und aus dem Filtrat davon beim Kochen mit neuem Zusatz von Salpetersäure ein gelbes Oel, welches die Zusammensetzung der Dinitrokresylsäure hat, in 100 Th.:

		Berechnet.
C	41,62	42,42
H	3,16	3,03

Sie verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen theilweis unzersetzt, bei schnellem verpufft sie. Sonst ist sie der Mononitrosäure ähnlich.

Trinitrokresylsäure. Diese auch von Fairlie beschriebene Verbindung erhält man sicherer, wenn die vorige Säure mit der Flüssigkeit, in welcher sie sich bildet, eingedampft wird. Die zugleich gebildete Oxalsäure entfernt man durch Waschen mit Wasser und die Säure krystallisirt man aus alkoholischer Lösung im Vacuo. Sie hat die verlangte Zusammensetzung $C_{14}H_5(NO_4)_3O_2$, in 100 Th.:

			Berechnet.
C	34,16	34,03	34,56
H	2,46	2,51	2,05

löst sich in 449 Th. Wasser von 20°, in 123 Th. siedendem, leichter in warmer Salpetersäure, leicht in Alkohol,

Aether und Benzol. Die gelbe wässerige Lösung färbt Seide und Wolle gelb. Etwas über 100° schmelzen die citronengelben Krystalle zu einem röthlichgelben Oel, stärker erhitzt verzischen sie. Eine gesättigte wässerige Lösung lässt bei Zusatz einer Mineralsäure einen Theil Säure fallen. Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure entwickelt sie Geruch nach Chlorpikrin.

Das Ammoniaksalz, $C_{14}H_4(NO_4)_3(NH_4)O_2$, bildet gelbe in Wasser leicht lösliche Nadeln, die beim Erhitzen verzischen.

Das Kalisalz, $C_{14}H_4(NO_4)_3KO_2$, erhält man in leichtlöslichen gelben Nadeln, die stark verpuffen.

Wenn eine verdünnte kochende Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit dem Ammoniaksalz vermischt wird, so erhält man aus dem Filtrat von dem entstandenen Niederschlag gelbe Nadeln, die ziemlich leicht löslich sind, beim Erhitzen verpuffen und in 100 Th. 45,34 Blei enthalten, eine Menge, die der Formel $C_{14}H_4(NO_4)_3PbO_2 + \dot{P}b$ entspricht.

XXXIV.
Ueber Kreatin und Kynurensäure im Hundeharn.

Bei der Untersuchung eines Hundeharns auf Harnstoff fand J. v. Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVIII, 354) eine beträchtliche Menge Kreatin. Der Harn war von einem mehrere Wochen mit Fleisch gefütterten Hunde und gleich beim Sammeln mit Kalkwasser vermischt, um Phosphorsäure zu fällen und Fäulniss zu verhüten.

Da bisher nur Kreatinin im Harn gefunden worden, so liess sich vermuthen, dass das Kreatin aus ersterem durch freiwillige Umwandlung entstanden sei. Diess bestätigte sich an reinem schwefelsauren Kreatin, aus welchem durch Kalkmilch die Schwefelsäure abgeschieden und der Gyps abfiltrirt war. Nach 8 Monaten, während

welcher die klare Lösung in einem verschlossenen Glase aufbewahrt war, lieferte sie beim Abdampfen reichliche Mengen Kreatin*). Harn desselben Hundes, frisch mit Kalkmilch versetzt und eingedampft, gab nur Kreatinin. Die Zinkoxydverbindung, die sich bekanntlich bei Vermischung von Chlorzink und salzsaurem Kreatinin nicht ausscheidet, erhält man leicht, wenn unter Zusatz von etwas essigsaurem Natron verdampft wird.

Als der Hund mit Fett allein oder unter Beigabe von wenig Fleisch gefüttert wurde, lieferte der mit Salzsäure vermischte abgedampfte Harn Kynurensäure im Betrag von einigen Grammen. Die aus der alkalischen Lösung durch Salpetersäure frei gemachte Säure verwandelte sich an einem warmen Orte allmählich in vierseitige, glasglänzende Nadeln von gelblicher Farbe, die in Alkalien gelöst und durch Säuren gefällt ihre ursprüngliche voluminöse Beschaffenheit wieder annahmen.

Die leicht krystallisirbaren Salze des Kalis, Kalks und Baryts reagiren alkalisch und das letztere wird durch Kohlensäure vollständig zersetzt.

Dr. Schindling erhielt als Resultat der Analysen folgende procentige Zusammensetzung der Säure, welche allenfalls mit der Formel $C_{16}H_7NO_5$ übereinstimmt

		Berechnet.
C	61,81	61,20
H	4,59	4,46
N	9,09	8,92
O	—	25,42

Für sich und mit Kalk erhitzt liefert die Kynurensäure ein Oel von dem Geruch des Benzonitrils. Verdünnte Salpetersäure greift sie kochend nicht merklich an.

*) Dieselbe Beobachtung über die Umwandlung des Kreatinins in Kreatin hat bekanntlich früher auch Heintz (Pogg. Ann. LXXIV, 130) gemacht. D. Red.

XXXV.

Abscheidung der Phosphorsäure aus Ackererden.

In Fällen, wo kleine Mengen Phosphorsäure von grossen Quantitäten Eisenoxyd und Thonerde getrennt und quantitativ bestimmt werden sollen, empfiehlt F. Schulze (Ann. der Chem. u. Pharm. CIX, 171) ein Verfahren, welches zwar weitläufig erscheint, aber nach dem Verf. noch anwendbar ist, wenn die bekannte Scheidung mittelst Weinsäure und Ammoniak nicht mehr Dienste leistet, insofern die nothwendig erforderliche Weinsäuremenge zu gross ist, um noch den Niederschlag des Magnesia-Ammoniakdoppelsalzes zu gestatten.

Das Verfahren beruht auf der Anwendung von Antimonsuperchlorid, welches in die nicht zu viel freie Salzsäure enthaltende Flüssigkeit eingetröpfelt wird, bis die Fällung erscheint. Es ist dazu eine ziemlich starke Verdünnung nöthig und wie es scheint, auch die Anwesenheit von Ammoniak, daher am besten die Salzsäure mit Ammoniak bis zur nicht völligen Neutralität abgestumpft wird. Der Niederschlag, welcher sich ausscheidet, ist gelblich, enthält Antimonsäure nebst Phosphorsäure, Eisenoxyd, Thonerde und Ammoniak, und wird nach dem Auswaschen mit Natronlauge, die ein wenig kieselsaures Natron enthält, kochend zersetzt. Es bleibt nach dem Erkalten ungelöst antimonsaures Natron, das Eisenoxyd und der grösste Theil Thonerde, gebunden an Kieselsäure. Das Filtrat, enthaltend die Phosphorsäure nebst Kieselsäure und Thonerde, wird mit Salzsäure, hierauf mit Ammoniak übersättigt, eingeengt, nochmals mit Ammoniak vermischt und filtrirt. Der Niederschlag (Thonerde und Kieselsäure) ist wegen des Rückhalts an Phosphorsäure nochmals mit Salzsäure einzudampfen und wie bekannt die Kieselsäure abzuscheiden. Das Filtrat versetzt man mit Weinsäure und giebt es zu der ammoniakalischen Phos-

phorsäurelösung, welche wie bekannt mit Magnesiasalz gefällt wird.

Die Belege des Verf. sind sehr befriedigend.

XXXVI.

Stickstoffgehalt und Aschenbestandtheile in Plumula und Radicula des keimenden Weizens.

Die Vertheilung dieser Bestandtheile zu erforschen, hat F. Schulze (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 182) Weizen so lange keimen lassen, bis die jungen Organe ihre Turgescenz zu verlieren anfingen. Diess trat ein, als die ersten Radiculä 12 Par. Linien und die Plumulä 18 Lin. lang waren.

Es wurden die Weizenkörner mit Wasser übergossen und dieses nach je 12 Stunden erneuert, bis die Körner aufgequellt waren, dann bedeckte man sie in einer Wanne ausgebreitet mit feucht erhaltenem Papier bei 12—15° C, dieselben vorsichtig von Zeit zu Zeit umwendend. Das zum Aufquellen benutzte Wasser untersuchte man auf seinen Gehalt an gelöster Substanz.

Es lieferten 1000 Grm. Weizenkörner:

Ursprüngliche Feuchtigkeit	115,1500
Trockne Substanz des Wasserauszugs	2,6934
Radiculä (bei 100° getrocknet)	45,0145
Plumulä „ „ „	46,5072
Saamenreste (bei 100° getrocknet nach Entfernung der Plumul. u. Radicul.)	644,5451
Ungekeimte Saamen (bei 100° getrocknet)	80,3940
	934,3042
Verlust beim Keimen	65,6958

Es enthielten in 100 Th. an

	Stickstoff.	Asche.
Die bei 100° getrockneten Radiculä	4,823	6,125
„ „ „ „ Plumulä	5,535; 5,474	4,525
„ „ „ „ Hülsen	2,156	1,270
Der „ „ „ Wasserextract	3,637	32,306

Die procentige Zusammensetzung der Asche war

	Radiculä.	Plumulä	Hülsen.	Wasserextract.
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	29,116	41,006	57,234	14,020
$\dddot{Si}$	8,750	2,350	0,454	13,675
$\dddot{S}$	0,292	Spuren		2,628
Cl	0,994	0,148	Spur	15,225
$\dot{K}$	43,227	48,377	22,036	26,602
$\dot{Na}$	12,266	—	0,567	18,233
$\dot{Ca}$	0,745	0,577	3,548	5,550
$\dot{Mg}$	4,051	5,934	15,160	2,304
$\dddot{\overline{Fe}}$	0,429	0,381	0,608	0,135
	99,860	98,773	99,607	98,372

XXXVII.

Ueber die Aschenbestandtheile und Destillationsproducte eines Moostorfs.

Zur Beurtheilung des Vorganges, der bei der Umbildung von Torfpflanzen in Torf vor sich geht, hat H. Vohl (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 185) die Asche eines leichten Moostorfs von einem Hochmoor im Canton Zürich untersucht und gleichzeitig die daselbst wachsenden Torfpflanzen *Sphagnum commun.* und *acutifol.*

Der Torf war sehr locker, leicht und elastisch und die in ihm enthaltenen Pflanzen zeigten noch ihre völlige Structur. Er brannte mit starker hellleuchtender Flamme sich weg und hinterliess nur 0,92 p.C. Asche. Diese bestand in 100 Th. nach Abzug von Sand, Kohle und Kohlensäure aus:

$\dot{K}$	1,93	
$\dot{Na}$	0,99	
$\dot{Ca}$	31,08	
$\dot{Mg}$	2,11	
$\dddot{\overline{Fe}}$	15,07	
$\dddot{\overline{Al}}$	33,93	(zum Theil wohl zufälliger Gemengtheil.)
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$	4,45	
$\dddot{S}$	6,83	
NaCl	0,06	
$\dddot{Si}$	3,55	

Der geringe Alkaligehalt bei noch so gut erhaltener Pflanzenstructur veranlasste den Verf. zu einer Untersuchung über das Verhalten der Salze von Sphagnum, wenn dasselbe der Fäulniss unterworfen wurde. Diess geschah in einem Topf bei 10—12° C., indem man das verdunstete destillirte Wasser von Zeit zu Zeit ersetzte und den Topf mit Papier bedeckt erhielt. Nach 14 Monaten war die Masse hellbraun geworden, ohne Zerstörung der Pflanzenfasern. Es hatte sich während der Fäulniss Kohlensäure und erst zu Ende ein wenig Schwefelwasserstoff entwickelt.

Der abgepresste und ausgewaschene Sphagnum-Rückstand wurde getrocknet und lieferte eine rein weisse Asche, die nur wenig mit Säuren aufbrauste. Die abgepresste Flüssigkeit, filtrirt, wurde zur Trockne gedampft und gab unter Kohlensäureentwickelung dabei grosse Mengen Kieselsäure und Mangan als Krusten und eine braune humusartige Haut. Beim Verbrennen erhielt man eine bläulichgrüne, grösstentheils in Wasser lösliche Asche.

Endlich wurde auch eine Analyse der Asche des unversehrten Sphagnum angestellt. Dasselbe hinterliess 3—4 p.C. Asche.

Die Resultate der Analysen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt, nach Abzug der Kohlensäure und Verunreinigungen.

Es enthielten 100 Th. Asche des frischen Sphagnums (A), des unter Wasser gefaulten Sphagnums (B), und des wässrigen Auszugs des gefaulten Sphagnums (C) folgende Bestandtheile:

	(A)	(B)	(C)
$\dot{K}$	8,02	2,31	23,17
$\dot{Na}$	12,40	1,10	28,30
$\dot{Ca}$	3,17	26,08	1,99
$\dot{Mg}$	4,92	3,16	1,34
$\bar{\dddot{Fe}}$	6,35	13,40	0,24
$\dot{Mn}\bar{\dddot{Mn}}$	Spur	Spur	0,93
$\bar{\dddot{Al}}$	5,89	28,69	3,17
$\ddot{\dddot{P}}$	1,06	3,41	0,54
$\dddot{S}$	4,33	5,99	3,17
Cl	12,01	NaCl 0,34	19,44
$\dddot{Si}$	41,69	14,96	77,50
Verlust	0,16	0,56	0,21

Diese Uebersicht zeigt, dass während der Fäulniss des Sphagnums die grösste Menge der Alkalien und der Kieselsäure und fast alles Mangan in Form gelöster Salze ausausgetreten sind.

Bei der trocknen Destillation lieferte jener Torf im lufttrocknen Zustande

5,375 p.C. Theer
52,000 „ wässriges Destillat
25,000 „ Kohle
17,625 Gas und Verlust.

Die Kohle ist sehr leicht, von der Form des angewandten Torfs, lässt sich leicht entzünden und verbrennt geruchlos mit Hinterlassung von 3—4 p.C. Asche.

Der Theer, mittelst verwitterten Glaubersalzes entwässert, hatte 0,896 spec. Gew. und gab bei der fractionirten Destillation zuerst ein dünnflüssiges fast farbloses Oel von unangenehmem Geruch und zuletzt ein erstarrendes Oel. Das dünnflüssige wurde mit Kalilauge, concentrirter Schwefelsäure und wieder mit Kalilauge behandelt und in Wasserdampf destillirt. Dabei erhielt man ein farbloses dünnes Oel von angenehmem Geruch und 0,820 spec. Gew.

Der Verf. nennt es *Turfol*. Der Rückstand von diesem, hellweingelb und dickflüssig, hatte 0,885 spec. Gew. und zersetzte sich theilweis bei der Destillation in brennbare Gase. Das erstarrende Oel gab schönes Paraffin, die Kalilauge hatte Essigsäure und Kreosot in Menge aufgenommen.

100 Th. Theer lieferten

Turfol	14,4
Schweres Oel von 0,885	8,7
Paraffin	0,4
Asphaltrückstand	42,4
Kreosot u. s. w.	35,1

Das wässrige Destillat enthielt Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure und an flüchtigen Basen ausser Ammoniak Aethylamin, Picolin, Lutidin, Anilin.

XXXVIII.
Ueber die angeblich saure Reaction des Muskelfleisches.

Von

Dubois-Reymond.

(Im Auszuge aus den Ber. der Berl. Akad. März 1859.)

Bekanntlich hat zuerst Berzelius 1807 beobachtet, dass das Muskelfleisch eine saure Reaction besitze. Für die Ursache derselben erklärte er den Gehalt des Fleisches an einer freien, nicht flüchtigen, organischen Säure, die er nach allen ihm damals bekannten Merkmalen für einerlei mit der von Scheele aus der sauren Milch dargestellten Säure erkannte. Liebig, der 40 Jahre später zuerst das Vorkommen der Milchsäure im thierischen Körper leugnete, ward bald darauf, bei Gelegenheit seiner so berühmt gewordenen Untersuchungen über das Fleisch, gleichsam der zweite Entdecker derselben in den Muskeln, deren saure Reaction er von saurem milchsauren und saurem phosphorsauren Alkali herleitet. Im Verfolg seiner Untersuchungen haben dann einerseits Engelhardt, Heintz und Strecker die Natur der Fleischmilchsäure genauer studirt und ihre Abweichungen von der gewöhnlichen Milchsäure festgestellt; andererseits Scherer und Wydler auch noch eine *Anzahl* flüchtiger Säuren aus dem Fleische gewonnen,

endlich Lehmann und Siegmund die saure Reaction der von Liebig nicht berücksichtigten glatten Muskeln beobachtet. In Frankreich vertheidigen neuerdings die Herren Valenciennes und Frémy die Meinung, die saure Reaction des Muskelfleisches werde nur in einzelnen Fällen durch Milchsäure, gewöhnlich aber durch saures phosphorsaures Kali ($KO, 2HO, PO_5$) bedingt.

Während so über die Natur der Säure, denen die Muskeln ihre Reaction verdanken, viel und lebhaft gestritten worden ist, hat man meist angenommen, dass die ganze Menge derselben, die sich aus den Muskeln gewinnen lässt, auch bereits im lebenden Körper darin vorhanden sei. Einzelne dem entgegenlautende Stimmen, wie die von Enderlin und v. Bibra, blieben unbeachtet.

Unter diesen Umständen glaube ich, dass es von Interesse sein wird, wenn ich zeige, dass die ein halbes Jahrhundert lang von den Chemikern unangefochten behauptete Gegenwart freier Säure in den lebenden Muskeln für gewöhnlich nicht zu erweisen ist; dass zweifellos der bei weitem grösste Theil der Säure, welche die Chemiker im angeblich frischen Fleisch erkannt haben, erst zur Zeit der beginnenden Fäulniss darin frei wird; endlich dass nur in dem Falle, wo dauernde heftige Muskelanstrengung vorhergegangen ist, der noch leistungsfähige Muskel eine saure Reaction besitzt.

Der Weg, auf dem ich zu dieser Kenntniss gelangt bin, ist folgender. Nachdem ich im Sommer 1842 das Gesetz des Muskelstromes entdeckt hatte, bestand natürlich einer der ersten Versuche, die ich anstellte, darin, dass ich untersuchte, ob nicht vielleicht der Längsschnitt und der künstliche Querschnitt eine verschiedene Reaction darböten. Die Angaben der Chemiker über die saure Beschaffenheit des Fleischsaftes waren mir wohl bekannt, ja ich hatte selber Gelegenheit gehabt, mich davon zu überzeugen bei einem von Brücke im Laboratorium des Herrn Mitscherlich angestellten Versuch, der zum Zweck hatte, zum Erweis der von Brücke ersonnenen Theorie der Todtenstarre eine freiwillig gerinnbare Flüssigkeit aus den Muskeln auszupressen. Einem Kaninchen wurde blut-

warmes destillirtes Wasser so lange in die Bauchaorta gespritzt, bis es farblos aus der unteren Hohlvene wieder abfloss, und die blutleeren Beinmuskeln so warm und zuckend als möglich unter die Presse gebracht. Die stark röthlich gefärbte Flüssigkeit, welche dergestalt erhalten wurde, setzte freiwillig kein Gerinsel ab, enthielt aber eine grosse Menge Eiweiss und reagirte stark sauer. Jetzt erwartete ich also, den künstlichen Querschnitt des Muskels sauer reagirend zu finden, woraus, im Verein mit der bekannten alkalischen Reaction der den natürlichen Längsschnitt benetzenden Lymphe oder allgemeinen thierischen Feuchtigkeit, eine elektromotorische Wirkung nach dem Gesetze des Muskelstromes sich allenfalls würde haben ableiten lassen. Allein zu meinem nicht geringen Erstaunen zeigte der künstliche Querschnitt bei wiederholter Prüfung mittelst Lakmuspapiers keine deutliche saure Reaction; und da ich damals andere Fragen in Fülle zu beantworten hatte, und andere Gründe genug mir zur Hand waren, aus denen hervorging, dass ein blosser elektrochemischer Gegensatz von Längs- und Querschnitt nicht der Ursprung des Muskelstromes sein könne, so liess ich die Sache auf sich beruhen, indem ich mich bei der Vorstellung beruhigte, die aus den querdurchschnittenen Blut- und Lymphgefässen fliessende alkalische Flüssigkeit habe die Säure des Muskelquerschnitts gesättigt.

Ich wurde erst wieder auf diesen Punkt zurückgeführt, als ich, acht Jahre später, mich mit dem von mir sogenannten parelektronomischen Zustande der Muskeln beschäftigte. Ich habe damals dargethan, dass am Querschnitt der Muskeln eine Schicht vorhanden ist, deren elektromotorische Kräfte denen des übrigen Muskels entgegenwirken. Diese Schicht heisst die parelektronomische Schicht. Je nach der verschiedenen Stufe ihrer Ausbildung ist der Muskel mit natürlichem Querschnitt schwach positiv wirksam, d. h. der Strom geht im Multiplicatorkreise vom Längsschnitt zum Querschnitt, oder der Muskel ist unwirksam, oder endlich gar er ist negativ wirksam. Sobald aber die elektromotorischen Kräfte der parelektronomischen Schicht auf irgend eine Art ausser Spiel ge-

cht werden, sei es, dass man die Schicht mechanisch fernt, d. h. den künstlichen Querschnitt herstellt, sei es s man sie nur ihrer elektromotorischen Wirksamkeit chemischem oder kaustischem Wege beraubt: wird der skel im gehörigen Maass positiv wirksam, der Muskelom tritt in der gewohnten Art hervor. Um eine Verlerung des Stromes zwischen Längsschnitt und natürem Querschnittt, gleichviel wie er gerade beschaffen , in positivem Sinne hervorzurufen, genügt es also, den ürlichen Querschnitt des Muskels mit einer Flüssigkeit benetzen, welche die Muskelsubstanz chemisch angreift, ichviel ob die Flüssigkeit leitend sei oder nicht, und ichviel, welche sonst ihre chemische Beschaffenheit sei. Veränderung des Stromes im positiven Sinne, wie sie h im ersten Augenblick kund giebt, ist um so grösser, stärker die Flüssigkeit die Muskelsubstanz angreift, d je rascher sie dieselbe durchdringt. Aber auch die einbar am wenigsten differenten und der Diffusion igen Flüssigkeiten sind einer solchen Wirkung fähig. n kann sich also der positiven Veränderung des Stromes im Benetzen des Querschnittes mit einer gegebenen issigkeit gleichsam als eines neuen Reagens bedienen, zu erfahren, ob die Muskelsubstanz angegriffen werde er nicht. Ja ich bezweifle, dass es für die Angreifbarit der Muskelsubstanz durch eine gegebene Flüssigkeit empfindlicheres Merkmal gebe als das hier bezeichnete. berflüssig ist es wohl zu erwähnen, dass die positive ränderung dann am leichtesten wahrnehmbar ist, wenn r Muskel, wegen der parelektronomischen Schicht, nahe omlos verharrt. Diese Bedingung findet sich meist an n Muskeln solcher Frösche erfüllt, die mindestens Stunden auf 0° erkältet worden sind.

Mit Hülfe dieses Prüfungsmittels fand ich, dass der nstliche Querschnitt eines Froschmuskels bei fortgesetzr Berührung die Substanz eines anderen Froschmuskels emisch angreife. Die natürlichen Flächen des Muskels ie auch der durch Zerreissen des Muskels in der Richng seiner Fasern dargestellte künstliche Längsschnitt aten es nicht. Ich sah mich also zu dem Schlusse ge-

trieben, dass entweder in den Muskelbündeln eine Flüssigkeit enthalten sei, die den Inhalt der Muskelbündel angreife, was widersinnig ist, oder, dass sich am künstlichen Querschnitt im Laufe der Zeit eine solche Flüssigkeit bilde. Es gelang sofort, die letztere Ansicht durch den Versuch zu bestätigen. Dazu war nur nöthig, die ätzende Wirksamkeit eines frischen und eines schon seit einiger Zeit hergestellten Querschnittes mit einander zu vergleichen. Der ältere Querschnitt zeigte sich viel stärker ätzend als der frische. Die Bildung einer ätzenden Flüssigkeit am künstlichen Querschnitt war somit erwiesen, und von hier aus ward es mir nicht schwer, den wahren Zusammenhang der Dinge und den Grund des Widerspruchs zu durchschauen, der so lange für mich zwischen jenen früheren Versuchen, in denen frische Froschmuskelquerschnitte mir neutrale Reaction gaben, und der Lehre der Chemiker von der sauren Natur der Fleischflüssigkeit, geherrscht hatte.

Ich überlegte mir, dass die Chemiker unter frischem Fleische insgemein wohl nur solches verstehen, welches noch gut zu essen ist. Diess ist aber nicht frisches Fleisch im Sinne der Physiologen. Die Physiologen nennen frisches Fleisch solches, welches nach dem Tode oder nach der Trennung vom lebenden Thiere noch im Besitze seiner Lebenseigenschaften verharrt, d. h. welches noch zuckungsfähig ist, und elektromotorisch wirkt nach dem von mir aufgestellten Gesetze. Man könnte diesen Zustand der Muskeln nach dem Vorbilde eines von Herrn Flourens gebrauchten Ausdrucks der französischen Rechtspraxis den des Ueberlebens (*l'état de survie*) nennen. Nur Fische und Frösche, und in einigen Gegenden Deutschlands die Hühner, tragen ihre Muskeln im Zustande des Ueberlebens in den Kochtopf, Krebse bekanntlich sogar im Zustande des Lebens selbst. Das Fleisch anderer Thiere muss, um für uns geniessbar zu sein, erst eine Reihe von Veränderungen durchlaufen haben, die sich nach dem Tode freiwillig daran einstellen. Es muss aus dem Zustande des Ueberlebens in den der Todtenstarre übergegangen sein, wo es nicht mehr zuckungsfähig ist

ıd seine elektromotorische Wirksamkeit eingebüsst hat. ıs dem Zustande der Todtenstarre muss es sodann, ırch Lösung derselben, in den der beginnenden Fäulniss ergetreten sein. Wir essen für gewöhnlich Fleisch im ıstande der gelösten Todtenstarre, der beginnenden Fäulıs. In der Küche heisst diess Fleisch noch frisches eisch. Beim Wilde lassen wir die Fäulniss sogar merkh werden. Nur Völkerschaften im Urzustande, wie die ıllenen Homer's oder die nordamerikanischen Hinterıldler essen Fleisch im Zustande des Ueberlebens, frisches eisch im Sinne der Physiologen, in welchem ich fortan ess Beiwort ausschliesslich brauchen werde. Der Grund serer Sitte ist leicht einzusehen. Er liegt wohl weniger rin, dass Fleisch im Zustande des Ueberlebens bei der ıbereitung doppelt todtenstarr wird, erstlich durch Geınung des flüssigen Muskelfaserstoffs, dann durch Geinnung des Eiweisses, als darin, dass die Zähigkeit des ndegewebes, welches bei vielen Arten der Zubereitung cht Zeit hat sich in Leim zu verwandeln, durch die beınende Fäulniss vermindert wird.

Durch meine thierisch-elektrischen Versuche wusste h, was sich ohnehin vom physiologischen Standpunkt aus cht erklärt, dass eine dünne Schicht des Muskels am nstlichen Querschnitt binnen kurzer Zeit abstirbt. So m ich unvermeidlich auf den Gedanken, dass erst beim sterben des Muskels, gleichviel ob es schnell oder lang- geschehe, die Säure in ihm frei werde. Diese Muthassung war offenbar geeignet, den oben bezeichneten derspruch zu versöhnen. Denn Herrn v. Liebig's feinacktes Fleisch frischgetödteter Thiere war eben kein ches Fleisch mehr in dem oben bestimmten Sinne. hacktes Fleisch sogar von Fröschen ist stets bereits dtenstarr. Auch die stärksten elektrischen Schläge brinn in dem Häcksel keine Spur von Bewegung hervor. jenem Versuch Brücke's kamen die Kaninchenmusn zwar noch warm und zuckend unter die Presse. ein sie wurden nach dem Auspressen todtenstarr vorunden, und aus demselben Grunde, aus dem die Absenheit eines freiwillig entstandenen Gerinnsels in der

ausgepressten Flüssigkeit nichts gegen Brücke's Theorie der Todtenstarre bewies, aus demselben Grunde bewies, auch die saure Reaction dieser Flüssigkeit nichts für die Gegenwart der Säure in den noch lebenden Muskeln.

Um meine Muthmassung zur Gewissheit zu erheben, war nur nöthig, einen älteren, bereits ätzend gewordenen Querschnitt auf seine Reaction zu prüfen. Dieselbe ergab sich als lebhaft sauer; und so ward ich dazu geführt, der Aufklärung dieses Gegenstandes weitere Bemühungen zu widmen.

Die folgenden Versuche sind sämmtlich mit auf gewöhnliche Art bereitetem, im Dunkeln über Kalihydrat aufbewahrtem Lakmuspapier angestellt. Als die beste Vorkehrung, um die Reaction der Muskeln zu untersuchen, ist mir folgende erschienen. Auf einem gefirnissten Bretchen aus Lindenholz wird eine Anzahl rother und blauer Lakmuspapierstreifen der Länge nach neben einander in bunter Reihe mit Hülfe von Stechknöpfen so ausgespannt, dass je ein Streifen den folgenden mit dem Rande dachziegelförmig deckt. Die Fläche, deren Reaction geprüft werden soll, presst man gegen die Grenze zweier Streifen, so dass sie zur Hälfte einem rothen, zur Hälfte einem blauen Streifen anliegt. So hat man nicht allein den Vortheil, dass man in einem Versuch zwei Erfolge sogleich beobachtet; es wird auch das Urtheil über die Natur und den Grad einer z. B. auf blauem Grunde erzeugten Verfärbung durch den gegenwärtigen Eindruck des benachbarten Roth wesentlich unterstützt.

Es ist zweckmässig, sich bei der Untersuchung zunächst auf die Froschmuskeln zu beschränken, weil der langsame und durch die Temperatur leicht zu beherrschende Verlauf der Erscheinungen an denselben mancherlei zu beobachten gestattet, was an den Muskeln warmblütiger Thiere sich der Wahrnehmung entzieht.

Zuerst prüfte ich von Neuem mit aller Sorgfalt die Reaction der natürlichen, die Muskeln begrenzenden Flächen. Dabei kommt der Unterschied zwischen natürlichem Längs- und Querschnitt, der in der Lehre vom Muskelstrom eine Rolle spielt, natürlich nicht in Betracht. Da-

gegen kann ein Unterschied gemacht werden zwischen der Fläche des Muskels, die in den Lymphräumen frei zu Tage liegt, und selbstverständlich mit der Lymphe und der inneren Hautfläche einerlei Reaction besitzt, und den Flächen, mit denen die Muskeln einander berühren, und die man durch künstliche Trennung der Muskeln entblössen muss. Letzteres geschieht am besten, indem man den grossen Unterschenkelstrecker vom Knie her aufhebt. Die Reaction beider Arten von Flächen ist ganz dieselbe, und, wie gesagt, einerlei mit der der Lymphe und der inneren Hautfläche, nämlich eine leicht alkalische, der Art, dass rothes Lakmuspapier erst nach längerem Verweilen in Berührung damit deutlich gebläut wird.

Ganz ebenso verhält sich der künstliche Längsschnitt der Muskeln, den ich auf die in meinen Untersuchungen beschriebene Art herstellte.

Troknet man die Muskeln, ehe man sie mit dem Lakmuspapier in Berührung bringt, ab, indem man sie zwischen Fliesspapier knetet, so erhält man, wegen der Trockenheit der Oberfläche, gar keine Einwirkung mehr auf das Pigment.

Schneidet man einen dergestalt abgetrockneten Muskel mittelst einer gleichfalls sorgfältig abgewischten Scheere quer durch und presst die frischen Querschnitte der beiden Hälften auf blaues und auf rothes Lakmuspapier, so ereignet sich folgendes: Auf dem rothen Papier entsteht sofort ein bläulicher Fleck, der sich bei längerem Verweilen des Querschnittes auf dem Papier entschieden blau ausnimmt. Auf dem blauen Papier entsteht meist erst etwas später ein ebenso entschieden rother Fleck. Vergleicht man aber den scheinbar blauen Fleck auf rothem Grunde mit dem scheinbar rothen auf blauem Grunde, so dass Fleck an Fleck stösst, was eben am leichtesten so geschieht, dass man den Muskelquerschnitt in der oben angegebenen Art halb auf einen rothen und halb auf einen blauen Streifen aufsetzt, so zeigt sich, dass beide Flecke genau genommen von einerlei Farbe, nämlich violett sind, und dass der Anschein ihrer verschiedenen Farbe auf nichts beruhte, als auf dem Gegensatze des Grundes, auf

dem man sie erblickt. Der Umstand, dass der frische Muskelquerschnitt auf blauem Papier scheinbar eine deutliche rothe Spur hinterlässt, mag manchen getäuscht haben, der, um sich von der angeblich sauren Reaction der frischen Muskeln zu überzeugen, die Prüfung nur auf diese Art vorgenommen hat, ohne zu ahnen, dass er auf rothem Papier einen scheinbar eben so entschiedenen blauen Fleck erhalten haben würde.

Um diese Art der Einwirkung des Muskelquerschnittes auf das Pigment zu erklären, könnte man sich denselben zuerst vorstellen gleichsam als eine Mosaik aus dem sauren Inhalt der Primitivbündel einerseits, andererseits dem alkalischen Sarkolemma, Bindegewebe, Perimysium, den Blut- und Lymphgefässen. Auf rothem Grunde müssten die zuletzt aufgezählten Gewebe blaue, auf blauem Grunde der saure Inhalt der Primitivbündel rothe Spuren hinterlassen, und so in beiden Fällen der Anschein eines violetten Fleckes entstehen.

Abgesehen davon, dass alsdann doch wohl der scheinbar rothe Fleck auf blauem Grunde deutlicher ausgeprägt sein müsste, während eher das Gegentheil zutrifft, zeigt die Lupe nichts von einer solchen Buntscheckigkeit des Muskelabdrucks; und es bedarf auch überhaupt dieser künstlichen Annahme nicht. Es ist in neuerer Zeit mehrmals beobachtet worden, dass (physikalisch) in sich gleichartige Flüssigkeiten, wie z. B. Harn, dergestalt auf das blaue und auf das rothe Lakmuspigment wirken, dass sie jenes röthen, dieses bläuen. Man muss wohl in diesen Fällen die Reaction als neutral auffassen, obschon sie sich freilich anders darstellt als die neutrale Reaction z. B. destillirten Wassers oder einer Lösung eines nach Aussage des Lakmuspapieres neutralen Salzes, welche keines von beiden Pigmenten verändern sollen. In wie weit hier wirklich etwas Besonderes vorliege, oder nur ein gradweiser Unterschied stattfinde von jenen leichten Verfärbungen, welche man auch mit Wasser, Alkohol, Neutralsalzlösungen zu beobachten Gelegenheit hat; ferner wie diese Art neutraler Reaction in Einklang zu bringen sei *mit der* gangbaren Theorie der Reaction auf das Lakmus-

pigment: diess zu beurtheilen überlassen wir den Chemikern. Da sich aber, wie die Folge lehren wird, aus den frischen Muskeln auf verschiedenem Wege eine mit jener Art neutraler Reaction behaftete Flüsssigkeit gewinnen lässt, ja da es mir einigemal begegnet ist, dass eine solche Flüssigkeit ohne weitere Bemühung in geringer Menge aus dem frischen Querschnitt sickerte, so braucht man wohl für die gleiche Reaction des Querschnittes nach einem anderen Grunde, als nach der Gegenwart einer solchen Flüssigkeit in den Primitivbündeln, nicht mehr zu suchen, und wir dürfen demgemäss den Inhalt der frischen Primitivbündel fortan wohl als von neutraler Beschaffenheit bezeichnen.

Violettes Lakmuspapier wird denn auch in geeigneter Nüance durch den frischen Muskelschnitt gar nicht verändert. Uebrigens ist nicht zu verkennen, dass, wenigstens an den Winterfröschen, mit denen ich zuletzt diese Prüfungen angestellt habe, die Reaction des frischen Muskelquerschnittes sich mehr zum alkalischen hinneigt, so dass die röthliche Färbung auf blauem Grunde nicht nur zu erscheinen zögert, sondern ganz ausbleibt, oder doch nicht von Dauer ist.

Wie dem auch sei, lässt man einen querdurchschnittenen Muskel vor dem Austrocknen geschützt bei mittlerer Temperatur liegen, und untersucht nach einiger Zeit die Reaction des Querschnittes von Neuem, so findet man, wie schon gesagt, dieselbe lebhaft sauer. Ein in einiger Entfernung von dem ersten angelegter Querschnitt verhält sich aber noch neutral, wie der erste unmittelbar nach seiner Herstellung. Nach Ablauf einer neuen Frist erscheint auch dieser sauer; es kann aber gelingen, noch einen dritten Querschnitt neutral zu finden u. s. f.

Wenn endlich der Muskel seine Leistungsfähigkeit eingebüsst hat und todtenstarr geworden ist, dann erst reagirt er auf jedem Querschnitt sofort sauer. Noch aber verhält sich der künstliche Längsschnitt alkalisch. Aber mit der Zeit wird das Alkali der übrigen Gewebe im Muskel durch die im Innern der Bündel gebildete Säure übersättigt, und der Muskel reagirt durch und durch sauer: er

überfliesst von Säure, denn die Flüssigkeit, welche jetzt aus dem Querschnitt sickert, färbt das blaue Lakmuspapier fast zwiebelroth. Nun geht der Muskel rasch den weiteren Stadien der Fäulniss entgegen, welche es schliesslich mit sich bringt, dass der Querschnitt wieder von kohlensaurem Ammoniak alkalisch reagirt, ganz wie man ursprünglich normal sauren Harn durch die Fäulniss alkalisch werden sieht.

Die rothen Flecke, welche die todtenstarren Muskeln auf blauem Lakmuspapier machen, bleiben auch nach dem Trocknen sichtbar. Daraus dürfte zu schliessen sein, dass dieselben nicht allein, wie Valenciennes und Frémy wollen, von saurem phosphorsauren Kali herrühren. Denn, wie Mitscherlich bereits vor vielen Jahren gezeigt hat, die vom sauren phosphor- und arsensauren Kali auf blauem Lakmuspapier gemachten rothen Flecke verschwinden beim Trocknen, weil das Salz beim Krystallisiren die Säure wieder aufnimmt, welche das Lakmuspapier röthete.

Ueber die Zeit, welche verfliessen muss, damit diese verschiedenen Zustände des absterbenden Muskels sich bemerklich machen, lässt sich nichts bestimmtes sagen, weil der Verlauf der Erscheinungen von allen den zahlreichen Umständen abhängt, welche die Dauer der Muskelerregbarkeit nach dem Tode überhaupt bedingen. Einzelne ausgeschnittene Froschmuskeln bei einer Temperatur von etwa 0^0 aufbewahrt können sich noch am zehnten Tage lebhaft zusammenziehen, und demgemäss eine völlig neutrale Reaction besitzen. Bei mittlerer Temperatur dagegen versagen sie meist schon am dritten Tage jede Spur von Zuckung, und werden bald darauf starr und sauer angetroffen. Verletzte Muskeln werden viel früher durch und durch sauer als unversehrte u. s. f.

Aus diesen Versuchen folgt also bereits mit Bestimmtheit zweierlei. Erstens, dass in den Muskeln um die Zeit des Erstarrens Säure in ansehnlicher Menge frei wird, und zweitens, da wir den künstlichen Längsschnitt noch alkalisch fanden als schon der künstliche Querschnitt sauer reagirte, dass das Innere der Primitivbündel der Sitz dieser *Säurebildung* ist.

Hingegen könnte man noch bezweifeln, ob wirklich im Innern der frischen Muskelbündel noch gar keine freie Säure vorhanden sei, indem die Möglichkeit da sei, dass dieselbe durch die alkalischen aus den Blut- und Lymphgefässen stammenden Flüssigkeiten hätte verdeckt werden können. Um hierüber ins Klare zu kommen, war es nöthig, die obigen Versuche mit Muskeln zu wiederholen, aus deren Gefässen das Blut durch eine neutrale Flüssigkeit war vertrieben worden. Ich wählte als solche eine verdünnte Rohrzuckerlösung ($\frac{1}{40}$ dem Gewichte nach) in destillirtem Wasser, und entleerte, je nach der Grösse des Frosches, eine damit gefüllte Spritze von 47 C.C. Inhalt zwei bis dreimal durch dessen Gefässsystem. Die Muskeln zuckten nicht beim Ausspritzen mit dieser Flüssigkeit, wie sie es bei Anwendung von destillirtem Wasser zu thun pflegen, und sie blieben fast eben so lange erregbar als Muskeln mit ihrem normalen Blutgehalt. Einen klar ausgesprochenen Unterschied zwischen der Reaction des Querschnittes mit Blut und mit Zuckerwasser erfüllter Muskeln konnte ich nicht wahrnehmen, obschon die Spur eines solchen, welche allenfalls vorhanden war, allerdings für eine etwas geringere Alkalescenz des Querschnittes sprach. Dieses Ergebniss entspricht somit vollständig dem, zu welchem Kühne im vorigen Sommer in meinem Laboratorium gelangte, als er Brücke's oben beschriebenen Versuch mit Frosch- statt mit Kaninchenmuskeln und mit Zuckerwasser statt mit destillirtem Wasser wiederholte. Er erhielt durch Auspressen des blutleeren Froschfleisches eine Flüssigkeit, welche, wie die Querschnitte der Muskeln selbst, wahrscheinlich neutral reagirte, da sie rothes Lakmuspapier schwach blau, und das blaue Papier röthlich färbte*).

Ausser mit der Zuckerlösung habe ich ähnliche Versuche auch noch mit destillirtem Wasser angestellt. Die Erscheinungen beim Einspritzen von destillirtem Wasser in die Muskeln sind durch Joh. Müller's, Ed. Weber's,

---

*) Allgemeine medicinische Central-Zeitung. Berlin, den 1. September 1858.

G. v. Liebig's und v. Wittich's Beobachtungen bekannt. Die Muskeln schwellen unter Zuckungen auf, werden ganz weiss, ihre Leistungsfähigkeit ist sehr vermindert, und hat, wenn die eingespritzte Wassermasse gross war, bald ein Ende. Indessen auch der Querschnitt solcher Muskeln reagirt neutral; höchstens kann man sagen, dass nach sehr reichlicher Wassereinspritzung die Reaction sich etwas mehr zum Säuerlichen neigt.

Allein dergleichen Muskeln zeigen noch eine andere auffallende Erscheinung, deren jene Beobachter nicht gedacht haben. Bewahrt man nämlich nach Hindurchspritzen von etwa 200—300 C.C. destillirten Wassers die hintere Hälfte eines Frosches in der Kälte auf, so lassen die Beinmuskeln allmählich einen ansehnlichen, wenn nicht den grössten Theil des aufgenommenen Wassers in Gestalt einer trüben Flüssigkeit wieder fahren, von der man leicht innerhalb der ersten 24 Stunden 2,5, innerhalb der folgenden entsprechenden Zeitabschnitte über 1 C.C., im Ganzen bis 6 C.C. auffangen kann. Anfangs reagirt diese Flüssigkeit, ganz wie der frische Muskelquerschnitt, auf beide Lakmuspapiere. Sterben die Muskeln ab, so findet man die fortan ausgestossene Flüssigkeit sauer; gehen sie in Fäulniss über, so ändert sich die Reaction in die alkalische um. Zu jeder Zeit enthält die Flüssigkeit eine grosse Menge Muskeleiweiss. Freiwillige Bildung eines Gerinnsels habe ich in derselben nicht beobachtet. Die aus den faulenden Muskeln stammende alkalische Flüssigkeit sieht gelblich aus und wimmelt von Vibrionen. Ob die Muskeln die Flüssigkeit auch durch ihre unversehrte Oberfläche, oder nur durch die durchschnittenen Gefässe ausstossen, habe ich noch nicht durch den Versuch entschieden.

So haben wir nunmehr drei Arten kennen gelernt, wie aus den Muskeln eine mit der Reaction des frischen Muskelquerschnittes behaftete Flüssigkeit zu gewinnen sei. Eine solche Flüssigkeit sickert gelegentlich von selbst aus dem frischen Querschnitt, man kann dieselbe durch Auspressen mit Zuckerwasser ausgespritzter Muskeln darstellen, wie *Kühne* that, endlich die mit destillirtem Wasser

strotzend angefüllten Muskeln geben sie in reichlichem Maasse freiwillig von sich.

Jetzt wird dem Schlusse, dass nicht nur, wie schon vorher bewiesen wurde, der bei weitem grösste Theil der in den abgestorbenen Muskeln enthaltenen Säure erst beim Erstarren in den Muskeln frei geworden ist, sondern dass überhaupt in den frischen Muskeln gar keine durch die Reaction auf Lakmus nachweisbare freie Säure vorhanden ist, — diesem Schlusse wird wohl nichts Erhebliches mehr entgegenstehen. Da auch Muskeln, welche statt Blut Zuckerwasser oder destillirtes Wasser in ihren Gefässen enthalten, auf dem Querschnitt neutral reagiren, so kann nicht mehr gesagt werden, dass das Alkali des Blutes die freie Säure des Muskelbündel-Inhaltes sättige; und da auf mehrfachem Wege das Dasein einer auf beide Lakmuspapiere reagirenden Flüssigkeit im Muskel dargethan ist, so kann auch nicht mehr füglich daran gedacht werden, zur Erklärung der gleichen Reaction des Querschnittes des ausgespritzten Muskels an der an sich schon so bedenklichen Hypothese festhalten zu wollen, wonach der violette Fleck auf beiden Papieren aus blauen und rothen Flecken nach Art einer Mosaik sollte zusammengesetzt sein. Es kann vielmehr keine Frage mehr sein, *dass die ganze in den abgestorbenen Muskeln von den Chemikern erkannte Säuremenge erst zur Zeit des Erstarrens innerhalb der Primitivmuskelbündel frei wird.*

Daraus, dass man die Schnittfläche eines querdurchschnittenen Muskels schon sauer findet zu einer Zeit, wo der übrige Muskel sich noch neutral verhält, könnte man zu schliessen geneigt sein, die Säurebildung beruhe auf einer Oxydation, zu der sich an der Schnittfläche wegen der freigegebenen Berührung mit dem Sauerstoff der Luft vorzugsweise Gelegenheit finde. Der Versuch spricht aber gegen diese Auffassung, denn in der That beobachtet man ganz den nämlichen Verlauf der Erscheinungen, wenn man die Muskeln unter Quecksilber durchschneidet, so dass der Querschnitt derselben erst im Augenblick der Untersuchung in Berührung mit der Luft kommt, oder dieselben in der Guericke'schen Leere mit hinreichend viel Wasser auf-

hebt, um sie vor dem Austrocknen zu schützen. Unverletzte Muskeln werden unter Quecksilber, unter Olivenöl, im luftleeren Raume ganz ebenso, nur vermuthlich, nämlich der beinträchtigten Athmung halber, etwas früher sauer als an der freien Luft. Handelt es sich also bei der Säurung der Muskeln zur Zeit des Erstarrens um einen Oxydations- und nicht bloss um einen Spaltungsprocess oder sonstigen Wandel der Materie, so geschieht jedenfalls die Oxydation nicht auf Kosten des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft. Die frühzeitige Säurung des in einem Querschnitt blossgelegten Muskelinnern ist auf Rechnung des durch die Verletzung, wir wissen freilich noch nicht wie, bedingten raschen Absterbens der von derselben zunächst betroffenen Theile des Muskels zu schieben.

Es stellt sich nun begreiflicherweise der Wunsch ein, zwischen den beiden Erscheinungen der Erstarrung und der Säurung des absterbenden Muskels einen ferneren Zusammenhang aufzufinden. Nach den von Kühne im vorigen Sommer in meinem Laboratorium angestellten Versuchen kann man die Richtigkeit der Brücke'schen Hypothese über die Enstehung der Todtenstarre nunmehr als ausgemacht ansehen. In der oben erwähnten Flüssigkeit nämlich, welche Kühne aus den mit Zuckerwasser ausgespritzten Muskeln presste, und welche mit dem frischen Muskelquerschnitt gleiche Reaction besass, bildete sich zur Zeit, wo ausgespritzte und abgeschnittene Muskelstücke bei der zur Zeit der Versuche herrschenden Temperatur zu erstarren pflegten, nämlich nach etwa vier Stunden, ein flockiges Gerinnsel. Zusatz von Wasser beschleunigte die Gerinnung, gerade wie ein in Wasser befindlicher Muskel nach kurzer Zeit erstarrt. Nach Bildung des Gerinnsels fing die Masse an, gleich einem todtenstarren Muskel, sauer zu reagiren. Die ausgepressten Muskeln hingegen wurden nicht mehr ordentlich todtenstarr. Wenn auch diese Versuche erst als vorläufige zu betrachten sind, wird man sich fortan doch schwerlich weigern können, zuzugeben, dass die Todtenstarre durch die nach dem Tode eintretende freiwillige Gerinnung einer in den Muskeln *ausserhalb* der Gefässe enthaltenen eiweissartigen Substanz

zu erklären sei, die einstweilen Muskelfaserstoff heissen mag, ohne dass damit ihre Einerleiheit mit dem Muskelfibrin Liebig's, dem Syntonin Lehmann's behauptet werden soll; und zwischen diesem Vorgange und der, wie man soeben gesehen hat, auch noch ausserhalb der Muskeln gleichzeitig damit eintretenden Säurung des Muskelsaftes, würde es also unsere Aufgabe sein, eine ursächliche Verknüpfung aufzufassen.

Dazu wird es zunächst dienlich sein, die Reihenfolge ins Auge zu fassen, in der die Erscheinungen auftreten. Es ist bereits oben festgestellt worden, dass der Muskel, so lange er zuckungsfähig ist, und noch eine geraume Zeit darüber hinaus, neutral reagirt. Da der Anfang der Todtenstarre durch kein entscheidendes Merkmal bezeichnet ist, so lässt sich nicht mit gleicher Bestimmtheit behaupten, dass die Säurung sich immer erst nach vollendeter Erstarrung bemerklich macht. Nichtsdestoweniger halte ich diess für den wahren Sachverhalt, wodurch also bereits gewissermaassen die Gerinnung des Muskelfaserstoffes als das ursprüngliche, die Säurung des Muskels als das secundäre Phänomen würde gekennzeichnet sein.

Demnächst schien mir das Wichtigste, was hier zu thun war, die Entscheidung der Frage, ob die Säurung des Muskels stets und unter allen Umständen die Folge der Gerinnung des Muskelfaserstoffes sei, oder ob beide Vorgänge auch von einander getrennt vorkommen können. Zu diesem Zwecke untersuchte ich also jetzt Muskeln, die unter verschiedenen Umständen ihre Leistungsfähigkeit eingebüsst hatten und todtenstarr geworden waren, nach der oben beschriebenen Methode auf die Reaction ihres künstlichen Querschnittes.

In Wasser*) von mittlerer Temperatur (15°) werden die Muskeln bekanntlich sehr bald (binnen einer Stunde) todtenstarr, und dabei, wie ich gefunden habe, sauer.

*) Mit Wasser ist stets destillirtes Wasser gemeint. Das hiesige Brunnenwasser reagirt schwach alkalisch von doppelt-kohlensaurem Kalk. Die angewandten Froschmuskeln waren stets die Wadermuskeln.

Ein über Schwefelsäure getrockneter und in Wasser wieder aufgeweichter Muskel wird todtenstarr und sauer vorgefunden.

Ein in Olivenöl bei einer Temperatur unter —6° C. erfrorner Muskel wird nach dem Aufthauen todtenstarr und sauer vorgefunden.

Ein fünf Minuten lang in Wasser von 45° eingetauchter Muskel wird todtenstarr und sauer vorgefunden. Man könnte meinen, dass diess vielleicht weniger die Wirkung der Wärme, als des Wassers sei, welches wegen der durch die Wärme begünstigten Diffusion rascher in den Muskel eindringe, so dass dieser Versuch mit dem zusammenfalle, wo der Muskel längere Zeit in Wasser von mittlerer Temperatur verweilt. Allein der Erfolg ist ganz derselbe, wenn statt des Wassers Quecksilber oder Olivenöl von gleicher Temperatur angewendet werden.

In allen diesen Fällen also sehen wir, wie im Verlauf des natürlichen Absterbens des Muskels, die Erstarrung des Muskels von Säurung begleitet ist. Doch würde es voreilig sein, daraus den Schluss zu ziehen, dass diese Verknüpfung eine nothwendige sei. Sogleich die weitere Verfolgung der Einwirkung der Wärme auf die Muskeln wird uns ein Beispiel vom Gegentheil liefern.

Sechs Muskeln, *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F* werden beziehlich fünf Minuten lang in Wasser von 45, 50, 55, 60, 75, 100° getaucht. Alle verlieren natürlich ihre Leistungsfähigkeit und werden todtenstarr, die den höheren Temperaturgraden ausgesetzten sogar doppelt todtenstarr, wegen der Gerinnung nicht nur des Muskelfaserstoffes, sondern auch des Muskeleiweisses. Untersucht man die Reaction des Querschnittes dieser sechs Muskeln, so stösst man auf ein sehr unerwartetes Ergebniss. Muskel *A* reagirt, wie schon gesagt, entschieden sauer. Die Reaction von Muskel *B* und *C* ist zweifelhaft, die von *B* mehr säuerlich, die von *C* mehr neutral. Muskel *D* ist durchaus neutral, Muskel *E* neigt zum Alkalischen, und endlich Muskel *F*, der fünf Minuten in siedendem Wasser verweilt hat, reagirt ganz *deutlich* alkalisch.

Froschmuskeln, die einzeln der Siedhitze ausgesetzt waren, habe ich nie sauer werden sehen, wenn ich dieselben bei mittlerer Temperatur der Fäulniss überliess.

Ganz dieselben Versuche habe ich, nur mit Auslassung einzelner Temperaturen, mit Oel und Quecksilber statt mit Wasser angestellt und im Wesentlichen ganz denselben Erfolg beobachtet.

Was mich dabei vornehmlich in Erstaunen setzte, war der Widerspruch, in dem diese Versuche zu stehen scheinen mit der bekannten Erfahrung Liebig's, wonach die Fleischflüssigkeiten der verschiedensten Thiere, obschon sie der Siedhitze ausgesetzt waren, sauer reagiren. Als ich aber beim Schlächter gekauftes Rindfleisch, welches eine sehr starke saure Reaction besass, sodann freiwillig erstarrte und sauer gewordene Froschmuskeln, endlich sogar Froschmuskeln, die durch fünf Minuten Aufenthalt in 45° warmem Wasser sauer gemacht worden waren, eine Viertelstunde lang kochte, blieben dieselben nach wie vor sauer. Es war also klar, dass, wenn einmal die Muskeln sauer geworden sind, sie durch die Siedhitze nicht mehr ihre saure Reaction einbüssen, und daraus schien unmittelbar zu folgen, dass die Muskeln *C* bis *F* in der obigen Versuchsreihe niemals sauer gewesen seien.

Andere Versuche indess verhinderten mich zunächst auf diese Schlussfolge einzugehen. Taucht man nämlich einen Muskel in siedendes Wasser, so ist es deutlich, dass alle seine Theile folgweise sämmtliche Grade von der ursprünglichen Temperatur bis zur Siedhitze durchlaufen werden. Zieht man den Muskel zu einer Zeit heraus, wo noch nicht alle seine Theile die Siedhitze erreicht haben, und untersucht man dann die Reaction seines Querschnittes, so wird, falls verschiedenen Temperaturen verschiedene Reactionen des Muskels entsprechen, der Abdruck des Muskels auf dem Lakmuspapier sich aus concentrischen Ringen von verschiedener Färbung zusammensetzen müssen, deren jeder, von aussen nach innen fortschreitend, einer isothermen Schicht von geringerer Temperatur entspricht. Der Versuch bestätigte diese Voraussicht vollkommen. Tauchte ich nämlich einen Muskel vom Frosch

nur wenige (4—6) Secunden hindurch in siedendes Wasser oder gleich warmes Quecksilber, so zeigte sich im Abdruck des Muskelquerschnittes auf Lakmuspapier ein rother Ring, der einen Hof von neutraler Reaction, wie sie dem frischen Muskel zukommt, umschloss. Hielt ich den Muskel etwas länger, 6—9 Secunden, in der 100° warmen Flüssigkeit, so entstand nachher auf dem Papier ein fast gleichmässig roth gefärbter Fleck, umgeben mit einem Saum von zweifelhafter, auf der Grenze von neutraler und alkalischer Reaction stehender Färbung. Liess ich den Muskel noch länger in der Siedhitze, so erschien der Saum immer breiter und deutlicher alkalisch, bis zuletzt, wozu gewöhnlich schon eine Minute Aufenthalt im siedenden Wasser ausreichte, der ganze Fleck, wie schon oben gesagt wurde, auf alkalische Beschaffenheit hindeutete. Genaue Zeitbestimmungen lassen sich hier nicht füglich geben, da die Zeit, innerhalb welcher ein gegebener Punkt im Inneren des Muskels eine gegebene Temperatur erreicht, von mehreren zum Theil schwer zu bestimmenden Umständen abhängt, die es sich nicht verlohnen würde, methodisch durchzuprüfen; als da sind die ursprüngliche Temperatur des Muskels, seine Grösse, die Natur des siedheissen Mittels, seine Menge, die Wärmemenge die demselben in der Zeiteinheit zugeführt wird, u. d. m.

Aus diesen Versuchen scheint sich, im Widerspruch mit dem Schluss, zu dem wir so eben gelangt waren, unwiderleglich zu ergeben, dass allerdings die einzelnen Theile eines in siedendes Wasser getauchten Muskels verschiedene Reactionsarten durchlaufen, indem sie zuerst durch eine gewisse Reihe niedrigerer Temperaturen, etwa denen von 40—50°, sauer, durch eine Reihe darüber liegender aber wiederum neutral werden, um zuletzt aus der Siedhitze alkalisch hervorzutreten. Die höheren Temperaturen, so scheint es nunmehr, müssen das Vermögen besitzen, die durch die niederen Temperaturen im Muskel entwickelte Säure auf irgend eine Art wieder zu vernichten. Dabei ist aber ganz unverständlich, wie es komme, dass, während sie diess Vermögen in Bezug auf die Säure *besitzen*, die im Muskel durch ein paar Secunden langes

Eintauchen in siedheisse Flüssigkeit entwickelt wird, sie dasselbe entbehren in Bezug auf die Säure, die entweder durch freiwilliges Absterben oder durch einen längeren Aufenthalt in einer Temperatur von 40—50° entsteht.

Eine Möglichkeit, wie diess zu erklären gewesen wäre, war die, dass die durch kurzes Eintauchen entwickelte Säure anderer Art als die durch langes Verweilen in der Wärme gebildete, nämlich flüchtiger Natur sei. Allein ich gab diesen Gedanken auf, nachdem ich beobachtet hatte, dass Muskeln auch aus Oel und Quecksilber von 60—95° neutral bis alkalisch hervorgingen, ohne dass ich das Entweichen auch nur der kleinsten Blase hätte wahrnehmen können.

Eine andere Art, jene Schwierigkeit zu heben, bestand darin, anzunehmen, dass die Menge der durch die säuernden Temperaturen, um mich so auszudrücken, entwickelten Säure bis zu einer gewissen Grenze wachse mit der Zeit, während welcher der Muskel diesen Temperaturen ausgesetzt ist, so dass in dem nur wenige Secunden in siedheisse Flüssigkeit getauchten Muskel nur eine kleine, in dem längere Zeit auf 45° erwärmten Muskel eine verhältnissmässig bedeutende Säuremenge frei werde; dass sodann bei den höheren Temperaturen eine Entwickelung von Alkali, vielleicht von Ammoniak, stattfinde; endlich dass die Menge dieses Alkalis zwar zur Uebersättigung der durch kurzes Eintauchen, nicht aber zur Sättigung der durch längeren Aufenthalt in den säuernden Temperaturen entwickelten Säure hinreiche.

Mit dieser Vorstellungsweise war es jedenfalls leicht in Einklang zu bringen, dass ein Muskel, der mit kaltem Wasser beigesetzt und mit demselben bis zur Siedhitze erwärmt wird, nicht alkalisch, sondern sauer gefunden wird; ebenso dass man eine grössere Muskelmasse, wie z. B. die beiden noch im Becken verbundenen Oberschenkel eines Frosches wenigstens im Inneren sauer findet, auch wenn man sie plötzlich in siedheisse Flüssigkeit taucht und beliebig lange Zeit darin verweilen lässt, besonders aber, wenn die Menge der Flüssigkeit verhältnissmässig klein ist. Denn in beiden Fällen werden die ein-

zelnen Theile des Muskelinneren länger auf den säuernden Temperaturen verweilen, als wenn eine kleinere Muskelmasse mit verhältnissmässig grösserer Oberfläche, wie ein einzelner Gastroknemius vom Frosche sie darbietet, plötzlich in die siedheisse Flüssigkeit getaucht wird. In jenen Fällen wird (stellte ich mir vor) zu viel Säure entwickelt, als dass dieselbe durch das nachmals entwickelte Alkali übersättigt werden könnte.

Was nun aber diese Entwicklung eines Alkalis im Muskel durch die Siedhitze betrifft, so bemühte ich mich vergeblich eine fernere Thatsache zur Stütze dieser Muthmassung auszumitteln. Ammoniak konnte jenes Alkali keinenfalls sein, denn die blauen Flecke, die ein dergestalt alkalisch gemachter Muskel auf dem rothen Papier hinterlässt, sind bleibender Beschaffenheit, und als ich einen mit passend verdünnter Chlorwasserstoffsäure benetzten Glasstab über gekochtes und zerhacktes Froschfleisch hielt, entstand keine Spur von Salmiaknebeln. Da die Grenze der säuernden Temperaturen und derjenigen, aus denen der Muskel neutral hervorgeht, auffallend genau zusammenfällt mit den Temperaturen, bei denen nach Berzelius das Albumin des Rindfleisches, nach Grohé das der Froschmuskeln gerinnt, so versuchte ich, ob beim Kochen der oben beschriebenen eiweisshaltigen neutral reagirenden Flüssigkeit, welche strotzend mit Wasser angefüllte Froschmuskeln entleeren, oder beim Kochen von Rinderblutserum, welches ich mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt hatte, Alkali frei werden würde; aber es gab sich keine Spur davon zu erkennen.

Ferneres Nachdenken über die Sachlage deckte mir denn auch eine Lücke in meinen Versuchen auf, deren Ausfüllung alsbald zu einer anderen Auffassung derselben führte. Ich hatte nämlich versäumt mich davon zu überzeugen, ob ein durch wenige Secunden langes Eintauchen in siedheisse Flüssigkeit grossentheils sauer gewordener und als solcher erkannter Muskel, wenn er wieder in die Flüssigkeit gebracht und längere Zeit darin gelassen wird, auch wirklich wieder neutral oder gar alkalisch wird. Freilich scheint sich diess von selbst zu verstehen; nichts

destoweniger trifft es in Wirklichkeit nicht zu. Lässt man einen Muskel dauernd in der siedheissen Flüssigkeit, und untersucht nach einiger Zeit seine Reaction, so findet man dieselbe, wie gesagt, alkalisch. Zieht man ihn aber nach 4—6 Secunden heraus, untersucht seine Reaction, die man für einen ausgedehnten ring- oder kreisförmigen Theil des Querschnittes sauer findet, oder lässt man den Muskel auch bloss erkalten ohne diese Prüfung vorzunehmen, und taucht ihn dann wieder auf unbestimmte Zeit in die siedheisse Flüssigkeit, so wird er nie wieder neutral, geschweige alkalisch, sondern bleibt immerdar sauer.

Hieraus geht hervor, dass es eine Täuschung war, wenn wir annahmen, der der Siedhitze ausgesetzte Muskel durchlaufe mit steigender Temperatur seines Inneren verschiedene Reactionsarten. In der That wird ein solcher Muskel zu keiner Zeit sauer. Damit ein Muskel sauer werde, ist es nöthig, dass seine einzelnen Theile eine gewisse nicht zu kurze Zeit auf den säuernden Temperaturen verweilen. Wird der Muskel in eine hinlängliche Masse siedheisser Flüssigkeit getaucht, so durchlaufen seine einzelnen Theile die säuernden Temperaturen zu schnell, als dass er sauer werden könnte. Zieht man aber den Muskel nach einer gewissen kurzen Frist heraus, so behält er, indem er an der Luft erkaltet, die säuernde Temperatur von 50—40° noch lange genug bei, um ausgesprochen sauer zu werden.

Diese Ansicht von der Sache also versöhnt alle obigen Widersprüche. Es würde nur übrig bleiben den Unterschied zu erklären, der, wie mir wenigstens hat scheinen wollen, obwaltet zwischen der Reaction einerseits von frischen rohen Muskeln und solchen, die einige Zeit einer Temperatur von 50—70° ausgesetzt waren, andererseits gesottener Muskeln. Die letzteren muss ich für alkalischer ansprechen. Im Vergleich zu den bei 50—70° erstarrten Muskeln ist diess nicht so schwer zu verstehen, da bei diesen Temperaturen immer noch eine gewisse Säuremenge frei werden mag. Sollte sich aber die grössere Alkalescenz des gekochten Muskels im Vergleich zur Reaction des rohen frischen Muskels bestimmt herausstellen,

so würde diess freilich weitere Aufklärung erheischen. Vielleicht rührt der wahrgenommene Unterschied nur von der auffallend grösseren Flüssigkeitsmenge her, welche der gekochte Muskel von sich giebt.

Da uns dieser Punkt indessen minder nah betrifft, so überlasse ich die weitere Erörterung desselben Hrn. Kühne, den selbständig geführte Untersuchungen, wie ich aus brieflicher Mittheilung weiss, zu der mit dem obigen Ergebniss übereinstimmenden Vorstellung geführt haben, dass die rasch einwirkende Siedhitze den Muskel in seinem natürlichen Zustande, auch was seine Reaction betreffe, gleichsam *conservire*, während gewisse niedere Temperaturen, wenn sie länger einwirken, dem Muskel die saure Reaction ertheilen.

Wie dem auch sei, die Einwirkung der Siedhitze auf den Muskel bietet uns, wie man sieht, das erste Beispiel dar einer ohne Säurung des Muskels vor sich gehenden Gerinnung des Muskelfaserstoffes. Eine andere Art des Temperatureinflusses liefert aber sofort noch ein zweites. Bewahrt man nämlich einzelne Muskeln vom Frosch bei einer Temperatur von etwa 0° auf, so werden dieselben zu keiner Zeit deutlich sauer, sondern gehen unmittelbar aus der neutralen Reaction über in die alkalische, welche der ausgesprochenen Fäulniss angehört. Allerdings kommt es vor, dass der Abdruck des Querschnittes auf blauem Grunde roth gesprenkelt erscheint; anderemale ereignet sich das Sonderbare, dass anfangs auf dem rothen Papier ein blauer, auf dem blauen Papier kein Fleck erscheint, dass aber beim Trocknen der erstere Fleck verschwindet, während auf dem blauen Papier ein rother Fleck hervortritt. Nie jedoch sieht man die dergestalt in der Kälte aufbewahrten Muskeln auch nur entfernterweise so von Säure überfliessen, wie solche, welche bei mittlerer Temperatur die Fäulniss durchmachen.

Ebensowenig habe ich Muskeln sauer werden sehen, die ich in gesättigte Lösungen von Chlornatrium, salpetersaurem Kali, schwefelsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia gelegt hatte, während wenigstens das *Syntonin* aus einer Lösung in verdünnter Chlorwasserstoff-

säure durch Zusatz von Salzlösungen gefällt wird. Auch in absoluten Alkohol gelegte, nachher in Wasser aufgeweichte Muskeln habe ich nicht deutlich sauer gefunden.

Aus diesen Versuchen folgt somit wohl mit hinlänglicher Bestimmtheit, dass das Freiwerden von Säure im Muskel keine nothwendige und unmittelbare Folge der Gerinnung des Muskelfaserstoffes sei, sondern dass unter Umständen letztere allerdings stattfinden könne, ohne erstere nach sich zu ziehen. Ehe wir aber über die Natur des Vorganges der Säurebildung im absterbenden Muskel weitere Muthmassungen äussern, wird es zweckmässig sein, zuerst noch durch die Untersuchung der Muskeln anderer, insbesondere warmblütiger Thiere uns zu unterrichten, inwiefern das am Frosch beobachtete denn auch wirklich von allgemeiner Geltung sei.

Unter den Fischen prüfte ich die Karausche (*Cyprinus carassius*), den Schlei (*Chrysitis tinca*), den Hecht (*Esox lucius*) und den Barsch (*Perca fluviatilis*) auf die Reaction des Querschnittes des von den lebenden Fischen abgeschnittenen Schwanzes. Ich fand dieselbe alkalisch und erst später, der gewöhnlichen Angabe entsprechend, sauer; wobei jedoch das Barschfleisch eine Ausnahme machte, welches ich in zwei Versuchen nicht deutlich sauer, sondern nur in der oben bezeichneten Art neutral werden sah, auch wenn ich dasselbe fünf Minuten lang in 45° warmes Wasser tauchte oder es unbestimmte Zeit lang in Wasser von mittlerer Temperatur liegen liess.

Stücke aus dem grossen Brustmuskel einer den Augenblick vorher geköpften Taube, eines mit Curare vergifteten Huhnes geschnitten, reagirten, die ersteren mehr alkalisch, die letzteren mehr neutral. Von Säure war auch hier an den frischen Muskeln keine Spur bemerkbar, obschon dieselben nach eingetretener Starre auf das deutlichste sauer gefunden wurden. In Bezug auf die Wirkung der Wärme verdient bemerkt zu werden, dass bei den Vogelmuskeln die Temperatur von 45°, die ja nur wenige Grade über der Blutwärme des Vogels liegt, zur Säurung des Muskels nicht ausreicht, sondern dass 50—55° C. dazu

erforderlich sind. Siedendes Wasser ertheilt dem Vogelfleisch die neutrale Reaction in der oben beschriebenen Art; wobei ich Sorge trug, nicht grössere Stücke Muskelfleisch zu den Versuchen anzuwenden, als solche welche etwa einem einzelnen Gastroknemius des Frosches entsprachen, um sicher zu sein, dass das Verhältniss der Oberfläche zur Masse für das Eindringen der Wärme kein minder günstiges gewesen sei.

Was die Säuger betrifft, so experimentirte ich im Schlachthause an Rind und Schwein, im Laboratorium an Hund, Kaninchen und Meerschweinchen (*Cavia Cobaya*). Das Fleisch aller fand ich anfangs mehr oder weniger deutlich alkalisch, und oft erst nach Stunden trat die saure Reaction hervor. Die Abwesenheit der sauren Reaction an den frischen menschlichen Muskeln hat, wie ich aus brieflicher Mittheilung weiss, mein Freund Hr. H. Bence Jones in London bei Gelegenheit einer Amputation beobachtet.

In allen diesen Versuchen enthielten die Muskeln noch Blut. Ich unterliess aber nicht auch hier wie bei den Froschmuskeln noch den Beweis zu führen, dass die neutrale oder alkalische Reaction des Muskelquerschnittes nicht etwa von einer Sättigung, beziehlich Uebersättigung der in den Muskeln fertig gebildet enthaltenen Säure durch das Alkali des Blutes herrührte. In die Bauchaorta eines lebend geöffneten Kaninchens spritzte ich blutwarmes Zuckerwasser von dem oben angegebenen Procentgehalt, bis das Wasser farblos aus der unteren Hohlvene floss; die Reaction der blutleeren Muskeln war aber von derjenigen mit Blut erfüllter Muskeln desselben Thieres kaum zu unterscheiden. Mit solchem blutleeren Kaninchenfleisch wiederholte ich die an den Vogelmuskeln angestellten Versuche über den Einfluss der Wärme auf die Reaction der Muskeln. Fünf Minuten lang in Wasser von 50° getauchtes Muskelfleisch hatte eine saure Reaction angenommen; kleine Stücke in siedendes Wasser gehalten wurden dagegen nicht sauer, sondern nur neutral gefunden.

Einen gleichbedeutenden Versuch mit dem am Kaninchen stellte ich am Hunde an, indem ich an dem durch Curare gelähmten Thiere von der *Arteria iliaca communi*

aus das eine Bein mit Zuckerwasser von mittlerer Temperatur ausspritzte. Beim Entleeren der zweiten und dritten Spritze (von 47 C.C. Inhalt) entstanden leichte Zuckungen. Die Muskeln, obwohl blutleer, blieben noch deutlich roth gefärbt. Ihre Reaction war neutral in der angegebenen Art; auf violettem Papier machten sie gar keinen Eindruck. Die mit Blut erfüllten Muskeln der anderen Seite reagirten ziemlich ausgesprochen alkalisch.

Wie man sieht, haben uns unsere Beobachtungen an den Froschmuskeln nicht irre geführt. Man wird wohl jetzt den Schluss für gerechtfertigt halten, dass es in der Wirbelthierreihe keine quergestreiften Muskeln gebe, die im frischen Zustande saure Reaction besitzen. Auf die Muskeln wirbelloser Thiere habe ich meine Untersuchungen noch nicht ausgedehnt.

Dagegen bin ich bemüht gewesen, mich über die Reaction der glatten Muskelfasern ins Klare zu setzen. Die früheren Angaben darüber widersprechen einander. Lehmann will den wässrigen Auszug aus der Muskelhaut des Schweinemagens und aus der mittleren Arterienhaut des Rindes schwach sauer, den aus der *Tunica dartos* ohne alle Reaction auf Pflanzenfarben gefunden haben. Gustav Siegmund hat aus dem Uterus einer nach der künstlichen Frühgeburt im achten Monat der Schwangerschaft verstorbenen Frau Ameisensäure, Essigsäure und später noch, wie ich aus mündlicher Mittheilung weiss, Milchsäure dargestellt. Hingegen M. S. Schultze giebt an, den wässrigen Auszug aus der mittleren Haut einer frischen Ochsenaorta alkalisch gefunden zu haben.

Die unstreitig beste Gelegenheit, eine grosse und möglichst reine Ansammlung glatter Muskelfasern im völlig frischen Zustande zu beobachten, bietet der Muskelmagen der Vögel dar. Leydig betrachtet zwar die Faserzellen desselben als bereits einen Uebergang bildend zu den quergestreiften Muskelbündeln. Um so auffallender wird es erscheinen, dass ich vom frisch getödteten Thiere entnommene Stücke des Muskelmagens des Huhnes und der Taube mehrmals bei mittlerer Temperatur

bis zur stinkenden Fäulniss verfolgt habe, ohne je eine Spur saurer Reaction wahrzunehmen. Die Reaction war anfangs schwach alkalisch, und blieb so bis zur Ammoniakentwicklung durch die Fäulniss, wo sie deutlicher ward. Auch in Wasser von mittlerer Temperatur unbestimmte Zeit hindurch verweilend wurden Sücke vom Muskelmagen nicht sauer; ebensowenig in Wasser von den verschiedensten Temperaturen bis zur Siedhitze. Nicht minder habe ich die Muskelhaut des Dickdarms und die Aorta eines vor meinen Augen geschlachteten Ochsen alkalisch reagirend gefunden, und dieselbe Reaction fort und fort bis zur ausgesprochenen Fäulniss beobachtet. Auch der Darm des Schleies und das contractile Gaumenorgan der Cyprinoïden haben mir keine saure Reaction geben wollen, obwohl eine solche wegen der darin enthaltenen quergestreiften Bündel zu erwarten war. Vielleicht wurde dieselbe durch die alkalische Reaction der umgebenden Gewebe verdeckt. Ein zu dieser Untersuchung passender Uterus ist leider seit der Zeit, wo ich Veranlassung fand danach zu trachten, bis auf den heutigen Tag meinen Freunden den Hrn. Reichert und Virchow nicht vorgekommen.

Für die Erklärung der von Siegmund am Uterus gemachten Beobachtung wird sich uns weiter unten eine Auskunft bieten. Wie die Sachen stehen, muss ich urtheilen, dass wenn die frühere Ansicht von der sauren Beschaffenheit der quergestreiften Fleischfaser insofern unrichtig war, als diese Beschaffenheit sich erst in Folge einer Leichenveränderung einstellt, die Lehre von der sauren Natur der glatten Muskelfaser nicht einmal so weit zutrifft, da diese Faser nach meinen Erfahrungen vielmehr zu keiner Zeit ihres Absterbens aufhört, alkalisch zu reagiren.

Bis hierher reichen meine Ermittelungen über die Reaction der ausgeruhten absterbenden Muskeln. Ueber die Entstehungsweise der Säure in Folge des Erstarrens habe ich nichts beizubringen. Lehmann und Schlossberger halten es nicht für unmöglich, dass die Fleischmilchsäure ein Zersetzungsproduct eiweissartiger

Körper sei. Schlossberger bemerkt, dass, obschon der Scherer'sche Muskelzucker in Berührung mit faulenden Eiweisskörpern, Fibrin und Caseïn, der Milchsäure-Gährung fähig scheine, diess doch kaum der Ursprung der Fleischmilchsäure sein könne, weil dazu die Menge des Inosits sogar im Herzen, wo er noch am reichlichsten vorkommt, eine viel zu kleine sei. Erwägt man, dass die Säurung des Muskels durch Temperaturerhöhung innerhalb gewisser Grenzen ausnehmend beschleunigt, durch Temperaturerniedrigung hingegen gehemmt, dass sie durch Siedhitze, Alkohol, Salze gänzlich verhindert wird, so ist es freilich nicht leicht, sich der Vorstellung zu erwehren, dass man es hier mit einem wahren Gährungsvorgange zu thun habe. Es ist aber jetzt an der Zeit, Kenntniss zu nehmen von einem weiteren Umstande, wodurch einestheils die bisher aufgedeckten Thatsachen ganz ungemein an Bedeutung gewinnen, anderentheils die Erklärungsweise derselben auf alle Fälle wesentlich bedingt werden dürfte. Diess ist die Eingangs schon erwähnte *Säurung der noch leistungsfähigen Muskeln in Folge heftiger Anstrengungen.*

Ein Frosch werde so zugerichtet, dass nur noch die Wirbelsäule mit dem darin enthaltenen Rückenmarke, der Ischiadnerv und der zugehörige Gastroknemius übrig bleiben. Dieser werde mittelst des Schlittenmagnetelektromotors bis zur Erschöpfung tetanisirt, indem man zuerst das Rückenmark, dann am Ischiadnerven herabsteigend dessen einzelne Strecken, endlich den Muskel selber den Strömen aussetzt. Bei jeder neuen Strecke, die man in den Kreis einführt, beginnt man mit den schwächsten Strömen, welche noch Zuckung geben, und geht nicht eher zu einer neuen, tiefer gelegenen Strecke über, als bis auch die stärksten Schläge, die man vernünftigerweise anwenden kann, keine Zuckung mehr erzeugen. Untersucht man darauf die Reaction des Querschnittes eines dergestalt tetanisirten Muskels, so findet man dieselbe oft, wenigstens stellenweise, entschieden sauer; im schlimmsten Falle wenigstens stets mehr zur sauren Reaction sich hinneigend, als die des in Ruhe gebliebenen Gastroknemius der an-

deren Seite, und zwar in viel zu auffallendem Grade, als dass man den Unterschied auf die durch die Zusammenziehung etwa bedingte grössere Blutleere des tetanisirten Muskels schieben könnte. Nach wenigen Minuten Ruhe übrigens ziehen sich die Bruchstücke des dergestalt bei seinen Lebzeiten gesäuerten Muskels wieder kräftig auf mässig starke Reizung zusammen.

Man kann gegen diesen Versuch denselben Einwand machen, dem Helmholtz bei seinen berühmten Versuchen über den chemischen Stoffverbrauch bei der Muskelaction dadurch zuvorkam, dass er sich zum Tetanisiren reibungselektrischer Entladungen bediente, welche im Verhältniss zu ihrer elektrolytischen eine sehr bedeutende physiologische Wirkung besitzen; nämlich dass, da der Muskel selber zuletzt den Strömen ausgesetzt wurde, die Säurung desselben möglicherweise eine elektrolytische Wirkung dieser Ströme, statt eine Folge der Zusammenziehungen sei. Indessen gelingt es, den Versuch mit wesentlich demselben Erfolg anzustellen, auch ohne die Schläge zuletzt den Muskel unmittelbar treffen zu lassen; nur dass alsdann die Säurung, wegen der geringeren Summe von Zusammenziehungen, die man vom Nerven aus zu erlangen vermag, auf einer niedrigeren Stufe stehen bleibt.

Besser gelingt die Säurung des Muskels durch mittelbare Reizung am lebenden Frosch, und zwar in folgender Weise. Der Frosch wird auf der von mir in meinen Untersuchungen beschriebenen „Vorrichtung zur Befestigung des lebenden Frosches" gefesselt, die Bauchaorta unterbunden, und der eine Ischiadnerv in der Kniekehle durchschnitten. Am Rücken bringt man in Schulter- und Lendengegend entweder die ebendaselbst beschriebenen Froschhautklemmen an, oder man verfährt in der gleichfalls dort bereits bezeichneten Art, nämlich indem man Streifen dünnen Zinkbleches durch zwei Hautschlitze führt, die man in jenen beiden Gegenden, der Längsmittellinie gleichlaufend, in passendem Abstand von derselben angebracht hat. Die Zinkstreifen, an deren eines Ende ein Draht gelöthet ist, oder die Froschhautklemmen dienen

als Elektroden der secundären Rolle des Schlittenmagnetelektromotors. Das eine Ende der primären Rolle ist mit dem Pendel eines **Mälzel**'schen Metronoms verknüpft, das andere durch zwei Drähte mit dem Platin und mit dem Zink zweier kleinen **Grove**'schen Ketten. Das Zink und Platin dieser stehen in Verbindung mit zwei Quecksilbernäpfchen, und eine jederseits an dem Pendel angebrachte verquickte Spitze taucht jedesmal etwa eine Secunde lang in das eine oder das andere dieser Näpfchen, wenn das Pendel seine grösste Ablenkung erreicht hat. Man übersieht leicht, wie dadurch erreicht wird, dass abwechselnd die eine und die andere der beiden entgegengesetzt angeordneten Ketten eine Secunde lang in den Kreis der primären Rolle eingeschaltet wird. So lange diess der Fall ist, spielt die Feder des Magnetelektromotors, und es wird also das Rückenmark des Frosches in Zwischenräumen, welche der Schwingungsdauer des Pendels weniger einer Secunde gleich sind, eine Secunde lang abwechselnd in der einen und in der anderen Richtung von den Oeffnungsschlägen getroffen. Es geben sich, bei diesem Verfahren, mancherlei eigenthümliche Erscheinungen kund, auf die ich hier nicht näher eingehen will. Es genüge die Angabe, dass, da die aufsteigenden Ströme bald unwirksam werden, die absteigenden aber leicht zwei Stunden lang wirksam bleiben, bei 38,5 Schwingungen des Pendels in der Minute der Muskel mindestens 120 × 19,25 = 2310 Mal eine Secunde, oder im Ganzen 38,5 Minuten lang, mit Erfolg mittelbar tetanisirt wurde, was eine bei weitem grössere Summe von Zusammenziehungen vorstellt, als sie bei einer anderen mir bekannten Art mittelbar zu tetanisiren erzielt wird.

Versagt endlich der Muskel vom Rückenmark aus weitere Zuckungen, so wird er mit dem der anderen Seite, der gar nicht gezuckt hat, ausgeschnitten, wobei er die Durchschneidung des *N. tibialis* leicht noch mit Zuckung beantwortet, und die Reaction seines Querschnittes geprüft. Man findet dieselbe meist deutlich sauer, während ich kaum zu sagen brauche, dass der Querschnitt des anderen Muskels noch die übliche neutrale, zum Alkalischen

sich hinneigende Reaction zeigt. Diess Ergebniss ist um so auffallender, als sich merkwürdigerweise stets der tetanisirte Muskel als der bei weitem blutreichere zeigt. Man kann den Frosch am Leben erhalten, um sich davon zu überzeugen, wie er nach kurzer Zeit und, trotz der unterbundenen Bauchaorta, auch noch am folgenden Tage die Muskeln des gleichfalls tetanisirten Oberschenkels ganz gut beherrscht.

Die Bauchaorta unterband ich bei diesen Versuchen in der Absicht zu verhindern, dass nicht das stets erneute alkalische Blut die in dem Muskel entwickelte Säure sättige, und etwa in Gestalt fleischmilchsauren Natrons fortführe. Ich habe einige Versuche angestellt, welche zu beweisen scheinen, dass diese Vorsicht nicht ganz überflüssig war. Als ich nämlich denselben Versuch ohne Unterbindung wiederholte, gab sich ein weit kleinerer Unterschied zwischen der Reaction des ruhigen und der des tetanisirten Muskels zu erkennen. Als ich sodann beide Nerven unversehrt liess, und statt der Aorta die eine *A. iliaca communis* unterband, zuckten die Muskeln der Seite, wo nicht unterbunden war, länger und stärker als die der anderen, und erschienen verhältnissmässig blutleer. Nichtsdestoweniger gaben sie keine deutliche Zeichen der Säurung, während die Muskeln der anderen Seite, wo unterbunden war, obschon von Blute strotzend und folglich viel reicher an Alkali, entschieden sauer gefunden wurden.

Zerschneidet man einem Frosch, dessen Aorta unterbunden ward, den einen Ischiadnerven, vergiftet dann den Frosch mit Strychnin, und vergleicht die Reaction der beiden Gastroknemien, so findet man dieselbe auf beiden Seiten neutral, obschon die des tetanisirten allerdings etwas mehr zum Sauren neigt. Der mangelhafte Erfolg dieses Versuches rührt wohl davon her, dass dabei die Summe der Zusammenziehungen eine zu kleine bleibt, als dass eine bemerkbare Spur von Säure im Muskel aufgehäuft werden könnte.

So bleibt also die Säurung des Muskels durch Tetanus beim Frosche stets eine ziemlich zarte Erscheinung;

deren Nachweis mit nicht geringen Schwierigkeiten zu kämpfen hat. Anders ist es beim Kaninchen. Hier gelingt auf das leichteste und sicherste der zuletzt beschriebene Versuch, dessen Ergebniss am Frosch so gut wie verneinend ist. Zerschneidet man einem Kaninchen den Ischiadnerven der einen Seite, vergiftet dasselbe mit Strychnin, und schneidet unmittelbar nach oder besser noch während dem letzten Krampfanfalle die Wadenmuskeln beider Seiten aus, so findet man die ruhigen neutral, die tetanisirten aufs entschiedenste sauer, so dass blaues Lakmuspapier bei längerer Berührung mit deren Querschnitt zwiebelroth gefärbt wird. Ebenso verhalten sich alle anderen am Strychninkrampf betheiligten Skeletmuskeln.

Ich weiss nicht recht, warum derselbe Versuch am Hunde keinen ebenso günstigen Erfolg liefert. Ich fand in mehreren Fällen die ruhigen Muskeln alkalisch, die tetanisirten neutral. Allerdings also neigt die Reaction der letzteren mehr zum Sauren als die der ersteren, und vielleicht erscheint sie nur desshalb nicht sauer, weil die Reaction der ruhigen Muskeln hier eine mehr ausgesprochen alkalische ist, so dass der Punkt, von dem aus die Muskeln sich bei der Zusammenziehung der sauren Reaction nähern, im Hunde ein weiter davon entfernter ist, als im Kaninchen.

Man kann diesem Versuch am Kaninchen noch eine andere Gestalt geben. Das Thier wird auf dem Bauche liegend festgebunden, in Schulter- und Ledengegend eine Hautfalte in die Höhe gehoben, mit dem Scalpell durchstossen, und auf dem zur Führung dienenden Scalpellstiel ein Streifen Zinkblech von etwa 15 Mm. Breite hindurchgeführt, an dessen eines Ende ein Draht gelöthet ist. Damit bei Bewegungen des Thieres die Blechstreifen nicht wieder herausgleiten, knickt man das freie Ende derselben hakenförmig über die Hautbrücke um, unter der der Streifen fortgeht. Diese Art, der Wirbelsäule eines Kaninchens Elektroden anzulegen, möchte der von Pflüger in seinem Buche über das Hemmungsnervensystem der Gedärme empfohlenen vorzuziehen sein. Die beiden Zink-

streifen werden mit den Enden der secundären Rolle des Magnetelektromotors verknüpft. Oeffnet man, bei passendem Abstande beider Rollen, den Schlüssel, so verfällt das Thier in Tetanus. Der Kopf wird zurückgebogen, die Pupille erweitert wegen Erregung der Ciliospinal-Gegend des Rückenmarkes, nicht selten schreit das Thier kläglich, endlich der ganze Körper geräth, wegen der Unterbrochenheit auch der scheinbar stetigsten Muskelzusammenziehung, in ein so heftiges und rasches Zittern, dass dadurch ein tiefer musikalischer Ton entsteht. Ich habe diess zuerst in den eben erwähnten Versuchen Pflüger's zu beobachten Gelegenheit gehabt, als derselbe, um das von ihm im Rückenmark vorausgesetzte Centralorgan der *Nn. splanchnici* zu reizen, Kaninchen in ähnlicher Art vom Rückenmark aus tetanisirte. Musikalisch bestimmt habe ich jenen Ton nicht, es ist aber nicht zu bezweifeln, und gewiss bemerkenswerth, dass derselbe dem Ton des Magnetelektromotors bedeutend an Höhe nachsteht. Bei fortgesetztem Tetanisiren wird, unstreitig wegen des Krampfes der Athemmuskeln, das Blut des Kaninchens schwarz, und es kann leicht geschehen, das Einem das Thier unter der Hand stirbt.

Ein Stück Muskel aus einem solchen Kaninchen ausgeschnitten findet man sauer. Hat man auf der einen Seite den Ischiadnerven zerschnitten, so kann die neutrale Reaction der davon versorgten und in Ruhe gebliebenen Muskeln wie in den vorigen Versuchen zur Controle dienen. Diess ist nun nichts weiter als eine Bestätigung des mit Strychninvergiftung erhaltenen Ergebnisses. Allein die neue Versuchsweise hat vor jener das voraus, dass man dabei das Thier am Leben erhalten kann, und so Gelegenheit hat, eine Frage vom höchsten Interesse zu beantworten, nämlich die, was aus der in Folge des Tetanus im Muskel entwickelten Säure werde. Ich habe hierüber erst einen Versuch, aber mit recht günstigem Erfolge, angestellt. Nachdem ich nämlich ein Kaninchen so lange und so stark tetanisirt hatte, als es möglich war ohne dasselbe zu tödten, schnitt ich ein Stück Muskelfleisch aus dem einen Oberschenkel aus, und fand dasselbe

angegebenermassen lebhaft sauer. Darauf wurde die Wunde zugenäht, und dem Kaninchen Ruhe gegönnt. Die ersten zwei Stunden lag es in tiefster Ermattung auf der Seite, und war ganz kalt anzufühlen; dann erholte es sich allmählich, setzte sich auf und fing wieder an zu fressen. Nach etwa fünf Stunden wurde die Wunde wieder geöffnet, und ein neues Stück Muskelfleisch ausgeschnitten, welches sich nicht mehr sauer verhielt. Abermals wurde die Wunde zugenäht, und das Thier zu weiteren Versuchen aufgehoben. Ein paar Tage darauf prüfte ich an demselben vergiftete Pfeile der Jakuns (Mintras) von Malacca, die mir Fedor Jagor von dort zuzusenden die Güte gehabt hatte. Es erfolgte Tetanus und Tod, wie nach Strychninvergiftung. Ein drittes ausgeschnittenes Muskelstück erwies sich jetzt wieder deutlich sauer. Aus diesem Versuche ergiebt sich mit Gewissheit, dass wenige Stunden hinreichen, um die auch im ungewöhnlichsten Maasse in den Muskeln durch Anstrengung erzeugte Säure unmerklich zu machen. Ich habe aber Grund anzunehmen, dass bei unversehrtem Kreislauf ein sehr viel kleinerer Zeitraum, vielleicht schon von wenigen Minuten, dazu ausreicht.

Da das Herz während des Lebens unablässig eine gewaltige mechanische Arbeit leistet; da bereits anderweitige Spuren eines besonders regen Stoffwechsels darin gefunden wurden, als da sind Kreatin in ungewöhnlicher Menge, Inosit, Hypoxanthin; da, wie ich bemerkt habe, Braconnot's Analyse des Ochsenherzens von Berzelius Analyse anderer Muskeln desselben Thieres hinsichtlich des Verhältnisses des alkoholischen und wässrigen Auszuges in dem Sinne abweicht, wie es nach den Beobachtungen von Helmholtz zu erwarten stand; endlich da schon 1828 C. Aug. Sigm. Schultze das Herz unter allen Muskeln am stärksten sauer gefunden zu haben glaubte: so versuchte ich, ob vielleicht das noch leistungsfähige Herz eine saure Reaction geben würde. Beim Frosch, der Taube, dem Ochsen, Kaninchen und Meerschweinchen traf diess indess nicht zu. Nur dass das Herz, trotz seiner grossen Blutfülle, die ihm stets eine deutliche alkalische

Reaction verlieh, früher als andere Muskeln sauer zu werden schien. Kühne schrieb mir aus Paris, er habe frische Herzen von Hunden und Katzen sauer gefunden, die Claude Bernard zu seinen Versuchen verwandt hatte. Ich dachte mir, dass diese Herzen vielleicht desshalb sauer gewesen seien, weil sie während der Vivisection vor Angst und Wuth heftiger als sonst geklopft hatten. Ich zerschnitt also einem starken männlichen Kaninchen beide Vagi, um sein Herz in ungewöhnlich heftige Bewegung zu versetzen. Das Thier starb unter den gewöhnlichen Zufällen bereits nach 22 Stunden, als ich gerade anders beschäftigt war. Doch traf ich, als ich sehr kurze Zeit darauf die Brusthöhle öffnete, das Herz noch für mechanischen Reiz empfänglich an. Die Reaction desselben war aber die gewöhnliche ziemlich ausgesprochen alkalische.

Die rothen Flecken, welche durch Tetanus gesäuerte Muskeln auf blauem Lakmuspapier machen, sind von dauernder Beschaffenheit, und die Siedhitze vermag über die dergestalt in den Muskeln entwickelte Säure eben so wenig wie über die auf anderem Wege freigewordene (S. oben S. 224). Die saure Reaction der angestrengten Muskeln rührt folglich weder her von der nach Angabe Matteucci's und Valentin's reichlicher darin entwickelten Kohlensäure, noch von saurem phosphorsauren Kali. Dass Fleischmilchsäure die Ursache derselben sei, wird noch dadurch wahrscheinlich gemacht, dass Berzelius, wie er im Jahr 1841 Lehmann erzählt hat, aus den Muskeln gehetzten Wildes eine auffallend grosse Menge Milchsäure erhielt, während die Muskeln partiell gelähmter Extremitäten ihm weniger als sonst davon zu enthalten schienen.

Ueber die Entstehungsart der Fleischmilchsäure bei der Zusammenziehung wird es weise sein, sich zunächst jeder Muthmassung zu enthalten. Nur die Widerlegung einer Ansicht darüber, welche vielleicht auftauchen könnte, halte ich für zweckmässig.

Wir haben oben den Beweis geführt, dass die Gerinnung des Muskelfaserstoffes unabhängig von der Säurung

des Muskels stattfinden könne. Die gegenwärtigen Versuche scheinen nun auch umgekehrt zu zeigen, dass die Säurung des Muskels ohne die Gerinnung des Muskelfaserstoffes stattfinden könne. Es könnte aber der Zweifel ausgesprochen werden, ob wirklich die Säurung des Muskels durch Tetanus von der durch das Absterben, oder durch die Gerinnung des Muskelfaserstoffes, herbeigeführten wesentlich verschieden sei. Man könnte sagen, dass in Folge der heftigen Muskelanstrengung vielleicht ein Theil der Muskelbündel wirklich absterbe, todtenstarr und sauer werde, während ein anderer allerdings noch leistungsfähig sei. So komme der Anschein der Säurung des noch lebenden Muskels zu Stande. Wenn dann den Muskeln Ruhe gegönnt werde, löse das arterielle Blut die Starre jener abgestorbenen Bündel und wiederbelebe sie, wie in den bekannten Versuchen der Hrn. Brown-Séquard und Stannius.

Diese Meinung ist unhaltbar. Erstens würde es irrig sein sich die tetanisirten Muskeln, an denen wir saure Reaction nachgewiesen haben, in dem Maass erschöpft vorzustellen, dass einzelne Primitiv- oder secundäre Bündel derselben mit sofortigem Absterben bedroht wären. Ich will nicht läugnen, dass sich diess im Anfang meiner Versuche einoder das anderemal zugetragen habe, besonders als ich dieselben noch allein am Frosch anstellte und zuletzt, um schlagendere Wirkungen zu erhalten, die Muskeln unmittelbar reitzte. Obschon auch hier, wie gesagt, sogar die zerschnittenen Muskeln nach kurzer Ruhe wieder leistungsfähig erschienen (S. oben S. 233). Allein bei mittelbarer Reizung vom Rückenmark aus, sei's durch den elektrischen Strom, sei's durch Strychnin, ist wirklich von einer so gefahrdrohenden Erschöpfung des Muskels selber die Rede nicht. Die sauer reagirenden Muskeln z. B. eines durch Strychnin getödteten Kaninchens zucken noch beim Durchschneiden des Nerven, vollends antworten sie noch leicht, kräftig, und, soweit sich diess beurtheilen lässt, in ganzer Ausdehnung auf jeden unmittelbar angebrachten elektrischen, ja mechanischen Reiz. Solche Muskeln erschöpft zu nennen, würde in der That keinen Sinn haben. Uebri-

gens ist der rothe Fleck, den der Querschnitt eines tetanisirten Kaninchenmuskels auf blauem oder violettem Grunde macht, ganz einfarbig und frei von jeder Einmischung des Grundes, wie sie unstreitig stattfinden würde, wenn die saure Reaction nur einzelnen besonders angestrengten Muskelbündeln zukäme.

Sollte hienach noch ein Zweifel sein daran, dass die Säurung der tetanisirten Muskeln nicht auf diese Art erklärt werden könne, so würde derselbe vor einer neuerdings von Kühne ermittelten wichtigen Thatsache weichen müssen. Kühne schreibt mir aus Paris vom 5. Februar d. J., es sei ihm gelungen sich auf das bestimmteste zu überzeugen, dass die Lösung der Todtenstarre durch das arterielle Blut in dem Versuch von Stannius und Brown-Séquard nur dann eintrete, wenn die Muskeln nicht bereits in Folge der Erstarrung sauer geworden seien. Damit verliert der hier bekämpfte Einwand gegen unsere Versuche vollends den Boden, da er gerade auf der Möglichkeit fusst, dass die in Folge übermässiger Anstrengung abgestorbenen, erstarrten und gesäuerten Bündel durch das arterielle Blut wiederbelebt würden.

Die Beobachtung Kühne's dürfte übrigens eine andere Muthmassung ähnlicher Art in nicht minder bedenklichem Licht erscheinen lassen, zu der man jetzt hier leicht geführt wird. Sie besteht in der Umkehr der bekannten Ansicht, wonach die Todtenstarre eine letzte dauernde Zusammenziehung sein sollte. Es würde nämlich danach vielmehr jede Zusammenziehung mit einer Gerinnung einer gewissen Menge flüssigen Muskelfaserstoffes verknüpft sein, welche ihrerseits nicht ohne Säurebildung einherschreiten würde, wobei man noch der die Zusammenziehung begleitenden Temperaturerhöhung einen begünstigenden Einfluss zuschreiben könnte, welche in den eigentlichen Heerden des Molecularvorganges ja eine viel beträchtlichere sein mag, als sie sich für die Gesammtheit der Muskelmasse darstellt. Auch diese Hypothese würde zuletzt nothwendig der Auflösbarkeit des bereits gesäuerten Gerinnsels durch das arterielle Blut bedürfen, und also, wenn man nicht noch weitere Vermuthungen hinzu-

fügen will, gleichfalls durch jene Beobachtung beseitigt sein.

Leichter als von der Entstehung der Säure bei der Zusammenziehung, wird man wohl dazu gelangen sich einen Begriff zu machen von den Schicksalen, denen die einmal gebildete Säure unterliegt. Wir haben gesehen, dass die Säure sehr bald wieder unmerklich wird. Das natürlichste ist wohl, sich zu denken, dass das alkalische Blut dieselbe aus den Primitivbündeln in Gestalt fleischmilchsauren Natrons auswasche, während Kohlensäure frei werde. Ob das fleischmilchsaure Natron im Blute zu kohlensaurem Natron und anderen Producten verbrannt werde, oder ob dasselbe als solches im Harn erscheinen könne, ist eine Frage, die zu weiteren Untersuchungen auffordert. Obschon von den Chemikern die Gegenwart milchsaurer Salze und freier Milchsäure im Harne heutzutage im Allgemeinen bezweifelt wird, ist es doch schwer, sich jetzt hier nicht zu erinnern, dass einst Lehmann die Menge der von ihm als Milchsäure angesprochenen Substanz im Harn nach körperlichen Anstrengungen vermehrt gefunden hatte.

Der Säurung der Muskeln bei heftigen Krämpfen wegen ist es rathsam, wenn man bei warmblütigen Thieren sich von der neutralen, beziehlich alkalischen Reaction der ruhigen Muskeln überzeugen will, die Thiere mit Curara zu vergiften. In der That gelang es mir nur durch diesen Kunstgriff, beim Huhne, welches geköpft erst nach unendlichem Geflatter stirbt, die Muskeln neutral zu finden, da sie sonst eine mehr oder weniger entschieden säuerliche Reaction anzunehmen pflegen. Hierin liegt ein neuer Erklärungsgrund dafür, dass die Chemiker über die Reaction der frischen Muskeln so lange haben können in Täuschung befangen sein. Es ist denkbar, dass dieser oder jener in der That Versuche am frischgetödteten Thier angestellt und die Muskeln, wegen der meist den Todeskampf begleitenden Krämpfe, sauer angetroffen habe. So ist es jetzt auch denkbar, dass die von Siegmund beobachtete saure Beschaffenheit des Uterus-Auszuges von

den Wehen herrührte, die vor dem Tode stattgefunden hatten.

Da die Muskeln, so lange sie einen elektrischen Strom entwickeln, keine Säure in ihrem Inneren enthalten, so versteht es sich von selbst, dass von Liebig's früherer Hypothese über den Ursprung des Muskelstromes die Rede nicht mehr sein kann; um so mehr, als ich mich überzeugt habe, dass Nerven und Muskeln eines mit Zuckerwasser ausgespritzten Froschbeines alle gewohnten elektrischen Wirkungen zeigen*).

XXXIX.

Notizen.

1) *Eine mit dem bromirten Brompropylen isomere Verbindung* erhielt Ad. Perrot (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVII.* (*No.* 8.) *p.* 350) als er die Gase, welche bei Zersetzung des Alkohols oder Aetherdampfes durch den elektrischen Funken entstehen, mit Brom behandelte. Sie ist eine ölige, vollkommen farblose Flüssigkeit, welche süss schmeckt und ähnlich wie Chloroform riecht.

Bei der fractionirten Destillation trennt sich das Product in 2 Flüssigkeiten, die eine geht zwischen 135 und 140°, die andere bei 240° über. Die erstere hat bei 0° eine Dichte = 2,347, wird bei —15° nicht fest und gab bei der Analyse:

	Product entstehend aus Alkohol.	Product entstehend aus Aether.	Berechnet.
Kohlenstoff	12,74	12,73	12,81
Wasserstoff	2,20	2,03	1,78
Brom	85,60	85,63	85,41

*) Die Literatur zur gegenwärtigen Abhandlung findet sich möglichst vollständig in der Habilitationsschrift des Verf.: *De Fibrae muscularis Reactione, ut Chemicis visa est, acida. Berolini. Prostat apud Georgium Reimer.* 1859. 4° zusammengestellt.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_6H_5Br_3$.

Die Flüssigkeit fühlt sich fettig an, brennt mit russender Flamme, ist neutral und ohne Veränderung destillirbar.

Das bei 240° übergehende Product hat bei 0° die Dichte von 2,966, ist vollkommen klar, wird bei —15° nicht fest, und destillirt ohne Rückstand über; es brennt sehr schwierig mit röthlicher, russender Flamme. Seine Zusammensetzung kann durch keine Formel ausgedrückt werden, wie folgende Zahlen zeigen:

	Product erhalten aus Alkohol.			Aether.
Kohlenstoff	7,79	7,92	7,79	8,27
Wasserstoff	0,92	0,92	1,23	1,16
Brom	91,32	—	90,65	89,98

Diese Bromüre bilden sich allein unter diesen Umständen; es ist daher unter den Zersetzungsproducten des Aether- oder Alkoholdampfes durch den elektrischen Funken kein Kohlenwasserstoff C_nH_n enthalten.

---

2) *Die Einwirkung des Salpetersäureäthers auf Jodkalium*

ist nach E. Juncadella (*Compt. rend.* 1859. *t. XLVIII.* (*No.* 7.) *p.* 345) sehr zusammengesetzt, es bildet sich unter anderen Producten Jodäthyl und ein wenig gewöhnlicher Aether.

Der Verf. erhitzte in einer zugeschmolzenen Röhre gleiche Aequivalente Jodkalium und Salpetersäureäther, der mit seinem gleichen Volumen Alkohol gemischt war, während 15 Stunden auf 100°.

Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet, wobei sich eine geringe Menge Gas aus der stark durch freies Jod gefärbten Flüssigkeit entwickelte; dieselbe gab beim Destilliren die oben erwähnten Producte: Jodäthyl und gewöhnlichen Aether.

Der gewöhnliche Aether scheint durch Einwirkung des Jodäthyls auf Alkohol in einer sauren Flüssigkeit zu entstehen, wie diess auch die Versuche von Reynoso

dargethan haben. Die gasförmigen Producte und das freie Jod rühren gleichfalls von einer secundären Reaction her, die durch die oxydirende Wirkung der Salpetersäure eintritt.

Die Entstehung des Jodäthyls auf diese Weise ist ein neues Beispiel der langsamen Zersetzung zwischen einem Salze und einem Aether und wird durch die Gleichung ausgedrückt:

$$C_4H_5O, NO_5 + KJ = C_4H_5J + KO, NO_5.$$

---

3) *Ueber Oxalan.*

Die von Rosing und Schischkoff (s. dies. Journ. LXXV, 52) beobachtete Verbindung, welche aus Alloxan, Cyanwasserstoff und Ammoniak entsteht, hatte schon früher J. Liebig als Reagens für sehr geringe Mengen Alloxan benutzt und durch Thiel, Mayer und Rood analysiren lassen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVIII, 126.) Wenn auch die Relation des Stickstoffs zum Kohlenstoff sich übereinstimmend zu 1 Aeq. N : 2 Aeq. C ergab, so weichen doch die procentigen Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff von Mayer und Thiel von der Berechnung der Formel Rosing und Schischkoff's nicht unbedeutend ab und noch mehr ist diess mit Rood's Zahlen für den Stickstoffgehalt der Fall.

Wir stellen dieselben neben einander.

	Berechn.	Mayer u. Thiel. Mittel aus 4 Anal.	Rood. a.	b.	c.	d.	e.	Rosing u. Schischk. Mittel aus 4 Anal.
C_{30}	28,05	26,32	27,13	27,29	27,68	28,04	27,49	27,36
H_{28}	4,05	3,98	4,33	3,84	4,20	4,25	4,12	4,12
N_{14}	30,52		32,56	32,38	32,43			30,19
O_{30}	37,38							

Thiel erhielt im Mittel aus 5 Proben bei der qualitativen Analyse auf 124,5 Vol. Kohlensäure 64,5 Vol. Stickstoff.

Es wurden mit Kupferoxyd ausgeführt die Verbrennungen von Mayer und Thiel und Rood a. b. c., mit

chromsaurem Bleioxyd d. und e., Rood's Ermittelung des Stickstoffgehalts geschah mit Natronkalk.

---

4) *Kieselerde in den Wurzeln der Gräser.*

Die Kieselerde findet sich nach F. Schulze (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 180) in den Wurzeln der Gräser reichlich und zwar den Formen gewisser Zellen sich genau anschliessend, so dass man durch Einäscherung saubere mikroskopische Präparate jener Zellen gewinnen kann.

Die Menge der Kieselerde hat der Verf. an abgeblühter *Dactylis glom.* bestimmt. Die Wurzelfasern wurden sorgfältig ausgehoben und abgespült und der Wurzelstock beseitigt. Etwa 1 Zoll oberhalb des letzteren wurde der oberirdische Theil der Pflanze abgeschnitten und davon die Blätter genommen.

Die Wurzelfasern enthielten 24 p.C. trockne Substanz und diese lieferte 9,43 p.C. Asche, davon 3,957 Th. Kieselerde waren.

Die frischen Blätter enthielten 30,612 p.C. trockne Substanz und diese gab 10,56 p.C. Asche, davon 2,716 Th. Kieselerde waren.

---

5) *Analyse der Asche von Primula farinosa.*

Als Beitrag zur Kenntniss der Mineralbestandtheile in Pflanzen hat G. C. Wittstein (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVIII, 203) die Aschen der Wurzeln, Blätter, Stengel und Blüthen von *Primula farinosa* untersuchen lassen. Von den bei 100° getrockneten Pflanzenbestandtheilen machten die Wurzeln 9 p.C., die Blätter 13 p.C., die Stengel 60,3 p.C. und die Blumenkronen 17,7 p.C. aus. Es lieferten die Wurzeln 10,05 p.C., die Blätter 13,88 p.C., die Stengel 7,79 p.C. und die Blumenkronen 7 p.C. Asche.

Die Vertheilung der einzelnen Mineralbestandtheile in den verschiedenen Organen der Pflanze ersieht man aus nachstehender Tabelle.

Von den 100 Th. Asche der ganzen Pflanze sind enthalten:

	$\dot{K}$	$\dot{Na}$	$\dot{Ca}$	$\dot{Mg}$	$\dddot{\overline{Al}}$	$\dddot{\overline{Fe}}$	Mn_3O_4
in den Wurzeln	0,220	1,839	2,256	0,419	0,175	0,103	0,198
„ Blättern	3,551	1,539	4,536	2,171	0,198	0,177	—
„ Stengeln	14,544	3,744	9,433	4,366	0,294	0,071	—
„ Blumenkronen	3,926	0,555	1,713	1,251	0,165	0,078	—
	22,241	7,677	17,938	8,207	0,832	0,429	0,198

	Cl	$\dddot{S}$	$\overset{\cdot\cdot}{\dddot{P}}$	$\dddot{Si}$	$\ddot{C}$
in den Wurzeln	0,313	0,236	0,338	2,629	1,582
„ Blättern	1,935	1,040	0,788	1,671	3,163
„ Stengeln	4,981	0,715	3,646	2,788	9,981
„ Blumenkronen	0,759	0,784	1,207	1,550	2,372
	7,988	2,775	5,979	8,638	17,098

Die procentige Zusammensetzung der Asche der einzelnen Organe und der ganzen Pflanze ist in der folgenden Tabelle enthalten.

In 100 Th. Asche enthalten:	die Wurzeln.	die Blätter.	die Stengel.	die Blumenkronen.	die ganze Pflanze.
$\dot{K}$	2,126	17,098	26,625	27,302	22,241
$\dot{Na}$	17,862	7,409	6,855	3,899	7,677
$\dot{Ca}$	21,898	21,837	17,363	11,940	17,938
$\dot{Mg}$	4,062	10,454	7,998	8,707	8,207
$\dddot{\overline{Al}}$	1,617	0,955	0,539	1,145	0,832
$\dddot{\overline{Fe}}$	1,050	0,853	0,131	0,539	0,429
$\dot{Mn}\dddot{\overline{Mn}}$	1,918	—	—	—	0,198
Cl	3,026	9,329	9,116	5,287	7,988
$\dddot{S}$	2,280	5,006	1,310	5,458	2,775
$\overset{\cdot\cdot}{\dddot{P}}$	3,277	3,783	6,682	8,412	5,979
$\ddot{Si}$	25,534	8,048	5,106	10,789	8,638
$\ddot{C}$	15,350	15,228	18,275	16,522	17,098

---

6) *Fehlerquelle bei Anwendung des molybdänsauren Ammoniaks zum Nachweis der Phosphorsäure.*

Das molybdänsaure Ammoniak wird bekanntlich desshalb als Reagens auf Phosphorsäure hoch geschätzt, weil es bei so geringen Mengen, wie sie Magnesiasalz nicht mehr angiebt, noch die Phosphorsäure durch die gelbe *Färbung* der erwärmten Lösung anzeigt. Hierbei kann

man sich aber nach Städeler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 313) täuschen. Wenn nämlich eine Flüssigkeit so geringe Mengen Eisenoxyd enthält, dass sie völlig farblos auch nach Zusatz von Salzsäure in der Kälte erscheint, so wird sie doch beim Erwärmen deutlich gelb. Und wird das Filtrat einer durch Magnesiasalz völlig ausgefällten phosphorsauren Lösung, welches nur noch $\frac{1}{150000}$ Phosphorsäure enthält, mit molybdänsaurem Ammoniak erwärmt, so erscheint die gelbe Färbung auch nur dann, wenn man mit einer grossen Menge Flüssigkeit die Probe anstellt.

Der Verf. hält daher die Anwendung des molybdänsauren Ammoniaks zum Nachweiss der Phosphorsäure für überflüssig, da es überdiess auch nicht zur quantitativen Bestimmung gebraucht werden kann.

---

7) *Stickstoffselen.*

Wenn Selenchlorür $SeCl_2$, stark abgekühlt, mit Ammoniakgas gesättigt wird, so bildet sich nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX. 375) eine braune Masse, welche aus Stickstoffselen und Salmiak besteht. Durch Wasser kann der letztere entfernt werden und dann bleibt Stickstoffselen als hellrothes amorphes Pulver zurück. Dieses explodirt durch gelindes Erhitzen, durch Druck oder Schlag mit starkem Knall, indem rother Selenrauch entweicht. Noch ist es nicht bestimmt, ob es Wasserstoff enthält oder nicht.

---

8) *Ein Wunsch an die Chemiker gerichtet.*

Vom Freiherrn von Reichenbach.

Viele unserer ausgezeichneten Chemiker liefern uns täglich so vortreffliche Arbeiten über die unsern Bedürfnissen entlegensten Gegenstände, entfalten so viel Fleiss und Entdeckungsscharfsinn dabei, dass man nicht selten in Versuchung kommt zu bedauern, dass so viel Talent

an Dingen vorüber geht, die oft genug viel näher liegen und deren genauere Erforschung häufig zu den dringendsten Bedürfnissen der menschlichen Gesellschaft gehört. Ich bin überzeugt, dass diess in der Regel nur davon herrührt, dass zufällig die Aufmerksamkeit auf das Entferntere und nicht auf das Nähere gefallen ist und möchte Jedermann auffordern, Aufgaben des allgemeinen Bedürfnisses, wo sie sich zeigen, öffentlich zur Sprache zu bringen, den Forschungsgeist unserer zahlreichen Chemiker darauf aufmerksam zu machen und sie ihrem Fleisse zu empfehlen.

Ein solcher Gegenstand ist der verhasste Feind, der unsere Zähne verfolgt und der noch immer aus ganz verborgenem Schlupfwinkel seine Verwüstungen an menschlichem Nährungsvermögen und körperlicher Schönheit anrichtet, ich meine die sogenannte *Caries der Zähne.* Wenige Menschen sind so glücklich davon verschont zu bleiben, aber alle kennen diess Leiden, das die Jüngsten wie die Aeltesten trifft, die edelsten Gesichtszüge enstellt, das Kauen erschwert oder unmöglich macht, und den Athem verunreinigt.

Man hat diess Leiden, das bis jetzt allen Bemühungen der Aerzte widerstand, unter den Gesichtspunkt der Pathologie genommen, als eine Kranheit organischer Natur angesehen und wie eine Art des Beinfrasses behandelt. Ja man will gefunden haben, dass es dieser Krankheit nicht blos Eine, sondern dass es mehrere Abarten derselben von verschiedener Beschaffenheit gebe. Wie dem immerhin sei, gegen alle hat die Therapie nicht das mindeste vermocht. Man betrachtete die Krankheit als ein Leiden, das von der allgemeinen Disposition des ganzen Körpers sich ableite, sprach von Diät, von frischer Luft, von Bädern und Reisen, welche dagegen gut sein sollen.

Ich kannte vor 50 Jahren ein blühendes Mädchen, strotzend von Gesundheit und Lebenskraft, welcher die beiden Vorderzähne auf einem kleinen Berührungspuncte neben einander anbrüchig geworden waren. Sie bediente sich aufs fleissigste des Hufeland'schen Zahnpulvers, worin Chinarinde etc. sich befinden. Allein das Uebel

nahm sichtlich zu und das Mädchen, mit der Gefahr vor Augen ihre Vorderzähne zu verlieren, wurde besorgt und unruhig. Ich empfahl ihr statt des Hufeland'schen Gemengsels einfach des Kohlenpulvers sich zum Zahnputzen zu bedienen. Sie thats und von dem Augenblicke stand das Uebel still. Sie wurde nachher längere Zeit hindurch kränklich und starb im 46. Jahre, allein kurz vor ihrem Tode sah ich ihre beiden Vorderzähne noch in dem nämlichen Zustande, die Caries hatte seit ihrem 18. Jahre, da ich ihr Kohlenpulver empfohlen hatte, gänzlich aufgehört. — Es scheint also doch Mittel zu geben der Caries Einhalt zu thun. Das Kohlenpulver kann es aber nur unter bestimmten Umständen sein, nämlich wenn man ihr damit beikann, was vollständig nur bei den vordersten Zähnen möglich ist und selbst da nicht immer.

Um dem Uebel gründlich beizukommen, ist vor allem nöthig, seine Natur kennen zu lernen. Die Zahnärzte sagen uns wenig darüber, weil sie selbst wenig davon ergründet haben. Aber in Wien ist doch vor einiger Zeit ein Fall vorgekommen, der einen Lichtstrahl in das Dunkel wirft. Ein Frauenzimmer, man sagt eine Schauspielerin, welche der Zähne noch weniger entbehren konnte als andere Menschen, hatte sie alle eingebüsst und um sich zu helfen, sich ein künstliches Gebiss in den Mund setzen lassen, in welchem ganze Reihen falscher Zähne aus Wallross neben einander standen. Als sie diess einige Jahre getragen hatte, kam sie zu ihrem Zahnarzte mit der Klage, dass nun auch ihr künstliches Gebiss die Caries bekomme. Was man ihr kaum glauben wollte, fand in der That statt, zwei nebeneinander stehende Vorderzähne waren vom Zahnfrass angegriffen, ganz ebenso, wie lebendige Zähne. Ich habe selbst dieses Gebiss gesehen und Prof. Dr. Heider, Zahnarzt in Wien, bewahrt es als eine Merkwürdigkeit auf.

Das war ein Fund von grossem Werthe. Denn er lehrte, dass die Caries keine von dem Leben des Organismus abhängende, keine ins Gebiet der Pathologie gehörige Krankheit sei, sondern ein rein chemischer Hergang und

dass man seine Quelle nicht in der Lebensthätigkeit, sondern in der Chemie zu suchen habe.

Inzwischen sind jedoch beiläufig 20 Jahre verflossen, und die Zahnheilkunde hat von dieser interessanten Entdeckung weiter keinen Nutzen gezogen. Die Sache blieb bis heute eine Curiosität, die keine Folge hatte und von Niemand zum Ausgangspuncte weiterer Untersuchungen gemacht worden ist.

Vor Kurzem verlor ich selbst einige Backenzähne und untersuchte bei der Gelegenheit die verschiedenen Bruchstücke. Ich fand den Filz, mit dem sie innerlich ausgefüllt waren, sauer und er reagirte röthend auf das Lakmus. Je tiefer ich eindrang, desto stärker war die Reaction. Endlich als der Filz ganz ausgenommen war und die angefressene Zahnhöhle nackt dalag, zeigte sich die saure Reaction am stärksten. Es war also klar, dass entweder eine organische Säure es war, welche die Zahnsubstanz unmittelbar auflöste, oder dass der Zahnfrass eine Säure erzeugte, oder jedenfalls, dass die krankhafte Entwicklung unterm Einflusse acider Thätigkeit stand. Der eigentliche weissliche Filz, mit welchem die kranke Höhle ausgefüllt war, kann nicht ein Erzeugniss der Speisen sein, die in den Mund kommen, er trug auch keinen Charakter der Fäulniss an sich, sondern scheint ein Theil des Zahnes, ein Ueberrest seiner Auflösung zu sein, und war ganz mit Säure durchdrungen, ausschliesslich von ihr getränkt.

Im Herde der Krankheit hausst also eine der chemischen Zusammensetzung des Zahnes feindliche Säure. Was ist nun das für eine Säure? Was für Eigenschaften hat sie? Woher kommt sie und wie kommt sie in das Innere des Zahnes hinein? Auf welche Weise übt sie dort ihre schädliche Wirksamkeit?

Fragen wir uns vor allem, womit kommt der Zahn überhaupt in Berührung? — Mit Luft, Kohlensäure des Athems, mit Speichel und Speisen. Luft und Kohlensäure können ihm nicht schaden, denn für diese ist er organisirt. Speichel eben so wenig, woferne er nicht krankhaft *bereitet* ist, auch für diesen ist er eingerichtet. Aber die

Speisen? Diese sind wohl ausserordentlich verschieden und es wäre interessant gewesen, die Schauspielerin sehr genau über ihre Lebensweise und die Nahrungsmittel zu befragen, deren sie sich etwa vorzugsweise bediente. Alle Speisen aber die wir geniessen, sind fast ohne Ausnahme mehr oder minder saurer Natur. Alle Pflanzenstoffe, alle Gemüse, alle Früchte, alle Getränke, selbst das gewöhnliche Trinkwasser, sind mehr oder minder mit Säure versetzt und wenn das Fleisch nicht sauer wäre, so versetzte es unsere Kochkunst mit so viel sauren Zuthaten und wir essen so viel Salat, Kräuter, Wurzeln, Pflanzensäfte dazu, dass es damit so sauer wird als jedes andere Nutriment. Selbst Milch und Kaffee enthalten Säure. Ja mit der Luft athmen wir Kohlensäure ein, wenn wir auch von dem säureerzeugenden Sauerstoff mit dem wir unser Blut oxydiren, ganz absehen wollen. Kurz unsere gesammte Einnahme und alles was die Zähne berührt, ist fortdauernd nur sauer, alkalische Speisen aber nehmen wir gar keine ein und wenn in unsern Gewürzen einige Alkaloide vorkommen, so sind sie schon durch Säuren vollständig neutralisirt. Soviel ist also gewiss, dass unsere Zähne unterm beständigen Einflusse von Säuren stehen, in einem beständigen Bade von säurehaltigen Säften sich befinden.

Wenn also Säure das Auflösungsmittel für unsere Zähne ist, so geniesst diess volle Unterstützung durch unsere ganze Lebensweise, und niemals nehmen wir etwas in den Mund das dieser Säurethätigkeit entgegen wirkte. Nur einen Fall kenne ich, wo diess geschah, und diess war bei dem oben angeführten Mädchen, dem ich Kohlenpulver statt Hufeland'schen Zahnpulvers angerathen hatte. Das Hufeland'sche Zahnpulver enthält nämlich in seinen Pflanzenstoffen Säuren; das Kohlenpulver aber enthält wenn nicht freies, doch gewiss kohlensaures Kali und diess ist im Stande, organische Säuren, die das Lakmus röthen, zu neutralisiren. Es ist also wahrscheinlich, dass das Mädchen die Zahnfrasssäure dadurch in ihren Zähnen vertilgte, dass sie dieselbe neutralisirte. Diess war noch möglich, weil das Uebel vornen lag, und man von allen

Seiten mit der Bürste zukonnte. Ist ein kranker Zahn hinten, oder die wunde Stelle zwischen benachbarten Zähnen versteckt, oder schon tief, so reicht weder Kohlenpulver noch Bürste gehörig hinein und das wenige Kali, das im Kohlenpulver enthalten ist, kann nicht durchwirken, am wenigsten wenn auf der Zahnwunde schon Filz sitzt.

In der botanischen Zeitung kam vor einigen Jahren der Rath vor, gegen cariöse Zähne dadurch zu wirken, dass man die Zahnbürste mit Seife tränke. In der Seife ist kein freies Alkali, vielleicht jedoch ist die Zahnsäure stärker als die Fettsäuren, welche in den Seifen an das Kali gebunden sind und sie können dann noch besser wirken als das Kohlenpulver.

Folgt man dem Hergange des Zahnfrasses genau, so ersieht man leicht, dass die Caries keine Fäulniss sein kann, in ihrem Herde kommt nichts ammoniakalisches zum Vorscheine, die kranke Stelle hat keinen Uebelgeruch, und der unreine Athem bei Leuten mit schlechten Zähnen kommt nicht vom Zahnfrasse, sondern von den Speisenresten her, die in den Zahnhöhlen hängen bleiben und dann da faulen.

Der Fortgang des Uebels kann auch nicht durch den unmittelbaren Contact mit den Speisen vermittelt werden, denn der Filz, der sich auf die Wunde legt, hält den unmittelbaren Zutritt des Speisematerials zu ihr ab. Es kann also nur Saft durch den Filz hindurchgetrieben zu ihr gelangen.

Man muss nach chemischen Gesetzen annehmen, dass wenn die Säure fertig aus den Nahrungsmitteln herrührt, die wir geniessen, sie sich auf der Wunde neutralisirt, indem sie sich mit Zahnsubstanz verbindet. Dann müsste dem Fortschritte Einhalt gethan sein. Da diess aber nicht der Fall ist, sondern das Uebel beständig fortschreitet, so ist es einleuchtend, dass die gesättigte Säure wieder fortgeschaft wird und neue an ihre Stelle tritt, welche die Aetzbarkeit fortsetzt. Diess könnte durch das Kauen geschehen, indem diess ein beständiges Kneten des Zahnhöhlenfilzes ausmacht, aus dem Altes ausgepresst und *Neues* eingetrieben wird.

Man begreift dann die Wirkung des Plombirens und des Zahnkittes, die bekanntlich auf einige Zeit gute Dienste thun. Sie bedecken die Wunde, wenn sie gut angebracht worden sind. Auf solche Weise schützen sie sie vor dem Zutritte neuen Stoffes und neuer Säure; die Decksubstanz wird aber nach und nach durch die fortwährenden Angriffe beim Kauen wieder lose, locker, lässt den Speisebrei unter sich wieder durch und fällt zuletzt selbst wieder aus.

Ob nun die schädliche Säure fertig in den Zahn eingebracht, oder ob sie auf dem Flecke des Uebels durch Stoffwechsel erst erzeugt wird, das wäre ein Gegenstand der Frage. Jedenfalls müssen die Zähne in der Regel keinen Angriffspunct dazu bieten, sonst müssten alle Zähne mit der Caries endigen; es müssen eigenthümliche Bedingungen vorhanden sein, unter welchen der Angriff möglich wird.

Diesen nachzusuchen, möchte es gut sein, bei den Thieren, namentlich unsern Hausthieren nachzuforschen, bei welchen und unter welchen Umständen die Caries eintritt? welche Nahrungsmittel, welche Nahrungsweisen dazu beitragen? Darüber müssen Erfahrungen vorhanden sein, welche besonders die Thierärzte kennen und die Thierspitäler lehren müssen. Aus der Landwirthschaft ist bekannt, dass Schafe, welchen man längere Zeit heisse Schlempe füttert, die Zähne einbüssen.

Ich habe eine Zeitlang meine Zahnbürsten in eine Lauge von kohlensaurem Natron mit etwas Aetzkali geschärft, eingetaucht und damit die Zähne nach jeder Mahlzeit ausgebürstet. Ich dachte damit alle Säuren, die von den Speisen mir im Munde blieben, zu neutralisiren. Bald über erwog ich, dass diess nicht ausreichend sein könne, und dass meine Bürste nicht in die Tiefen der angegriffenen Zähne hinein, am wenigsten durch den Filz ihrer Höhlen hindurch wirken könne, in welche das Kauen neuen schädlichen Stoff hineingeknetet hatte. Ich ergriff also ein anderes Hilfsmittel. Ein Stückchen Badeschwamm konnte dazu dienen. Ich schnitt mir Eines zurecht, rund und von der beiläufigen Grösse einer Wallnuss, tränkte

diess mit meiner alkalischen Lauge, nahm es in den Mund und kaute es behutsam in die kranken Zahnstellen hinein, ohne es jedoch zu zerkauen. Damit knetete ich die Lauge so in die Wunden, wie die Speisen hineingeknetet worden waren und ich konnte erwarten, dass auf diese Weise die Lauge ebenso tief hineingetrieben würde, als die Speisen zuvor. Seitdem habe ich keinen Zahn mehr verloren und die Folgezeit wird lehren, ob das Mittel wirklich meinen Erwartungen auf die Dauer entspricht.

Aus allem dem erhellt, dass man der Möglichkeit, die menschliche Gesellschaft von grossen Leiden cariöser Zähne zu erlösen, keineswegs verzweifeln darf, dass das Wallrossgebiss der Schauspielerin grosse Aussicht giebt, ihm beikommen zu können; dass das Uebel nicht organischer, sondern einfach stoffiger Natur ist; dass es acide Beschaffenheit hat, und dass es unmittelbar Aufgabe der Chemie ist, Licht in die Sache zu bringen.

Indem ich unsere vielen geschickten Chemiker darauf aufmerksam zu machen mir erlaube und sie auffordere, zunächst die Säure, die hier in Frage kommt, zu sammeln und zu isoliren, dann ihre Eigenschaften und Entstehungsweise zu erforschen, endlich ihre Wirkungsweise aufzudecken, wozu es an Stoff nirgends fehlen kann, da von Zahnärzten und Chirurgen täglich so viele hunderte von anbrüchigen Zähnen ausgezogen und weggeworfen werden, — zweifle ich nicht, dass es ihrem Scharfsinne gelingen werde, der Sache auf den Grund zu kommen und dadurch die Hilfe einzuleiten. Gewiss wäre der Gegenstand öffentlicher Ausschreihung von Prämien unserer grossen wissenschaftlichen Körperschaften werth, die ich hiermit dazu einlade. Aber auch ohne diess wird jeder gebildete Mann Sporn und Belohnung genug in dem Bewusstsein finden, etwas so bedeutendes zur Linderung der Leiden der menschlichen Gesellschaft beigetragen und sich dadurch um die Welt in so hohem Grade verdient gemacht zu haben, als diess durch Befreiung von einem so allgemeinen und so peinlichen Uebel der Fall sein würde.

XL.

Chemische Mittheilungen.

Von

C. F. Schönbein.

(Aus den Verh. der naturf. Gesellsch. in Basel.)

1) Ueber den chemischen Zustand des im ozonisirten Terpentinöl enthaltenen übertragbaren Sauerstoffes.

In meiner Abhandlung: „Ueber die gegenseitige Katalyse einer Reihe von Oxyden, Superoxyden etc." (dies. Journ. LXXVII, 129), habe ich darzuthun versucht, dass in den einen dieser Verbindungen positiv-activer ($\overset{o}{\oplus}$), in den andern negativ-activer Sauerstoff ($\overset{o}{\ominus}$) enthalten sei und auf dieser Gegensätzlichkeit der Sauerstoffzustände die gegenseitige Katalyse der beiden Gruppen besagter Oxyde u. s. w. zunächst beruhe.

Aus meinen frühern Untersuchungen ist bekannt, dass auch manche organische Substanzen fähig sind, unthätigen Sauerstoff in thätigen überzuführen und mit letzterem als solchem sich so zu vergesellschaften, dass derselbe wieder leicht auf andere oxydirbare Materien übergetragen werden kann, woher es kommt, dass solche mit Sauerstoff beladene organische Körper als kräftig oxydirende Agentien sich verhalten.

Eine der merkwürdigsten dieser organischen Substanzen ist bekanntlich das Terpentinöl, welches nach meinen Erfahrungen reichlichst mit Sauerstoff sich beladen und dadurch in eine schon in der Kälte sehr wirksame oxydirende Flüssigkeit umwandeln lässt.

Es fragt sich nun, ob der mit Terpentinöl vergesellschaftete Sauerstoff im positiv- oder negativ-activen Zustande sich befinde, ob also das ozonisirte Terpentinöl ein Antozonid oder Ozonid sei.

In der oben angeführten Abhandlung ist der Thatsache erwähnt worden, dass den Ozoniden das Vermögen

zukomme, die geistige Lösung des Guajakharzes sofort zu bläuen, die Antozonide aber dasselbe nicht nur nicht besitzen, sondern die Eigenschaft haben, die durch ein Ozonid verursachte Bläuung der Guajaktinctur wieder langsam aufzuheben.

Wie in dem vorhin erwähnten Aufsatze gezeigt worden, gehört das Wasserstoffsuperoxyd zu den ausgezeichnetsten Antozoniden und darf es als ihr Typus angesehen werden, wesshalb dasselbe auch als Anhaltspunkt für die Ermittelung der Zuständlichkeit des in einer Substanz enthaltenen thätigen Sauerstoffes dienen kann.

Verhält sich nämlich eine in dieser Hinsicht zu prüfende Sauerstoffverbindung gegen dritte Substanzen gleich dem Wasserstoffsuperoxyd, so darf aus einer solchen Gleichheit des Verhaltens auch auf die Gleichheit der chemischen Beschaffenheit des in besagter Verbindung enthaltenen thätigen Sauerstoffes geschlossen werden.

Thatsache ist nun, dass noch so stark ozonisirtes Terpentinöl, ein solches z. B., welches 5 p.C. thätigen Sauerstoff enthält, die Guajaktinctur nicht im Mindesten bläut, also gleich dem Wasserstoffsuperoxyd sich verhält. Vermischt man durch irgend ein Ozonid, z. B. durch Bleisuperoxyd, gebläuete Guajaktinctur mit einigem Wasserstoffsuperoxyd, so wird zwar die Entfärbung der Harzlösung nicht augenblicklich erfolgen, bald jedoch bemerkt man ein Erblassen der Flüssigkeit und nach einiger Zeit (nach kürzerer oder längerer, je nach der Tiefe der Färbung der angewendeten Tinctur und der Menge des ihr zugefügten Wasserstoffsuperoxydes) wird sie gänzlich entbläut sein, während eine gleich stark gefärbte aber nicht mit Wasserstoffsuperoxyd vermischte Harzlösung noch sehr merklich blau erscheint. Ein ganz gleiches Verhalten zeigt das ozonisirte Terpentinöl gegen die gebläuete Guajaktinctur, welche letztere mit jenem vermischt, sich ungleich rascher entfärbt, als sie diess unter sonst gleichen Umständen für sich allein, oder mit sauerstofffreiem Terpentinöl versetzt thun würde.

Meinen Beobachtungen gemäss reducirt das Wasserstoffsuperoxyd sowohl die gelöste freie, als auch die an

Kali gebundene Uebermangansäure beinahe augenblicklich zu Manganoxyd und bei Anwesenheit von Schwefelsäure oder Salpetersäure zu Manganoxydul. Ganz so verhält sich auch das ozonisirte Terpentinöl; denn wird mit letzterem eine tiefroth gefärbte Lösung des Kalipermanganates geschüttelt, so findet sofort Entfärbung der Flüssigkeit und Ausscheidung von Manganoxyd statt, und ist der besagten Salzlösung einige Schwefelsäure beigemischt, so entsteht Manganoxydulsulfat.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher die meisten organischen Materien der Uebermangansäure einen Theil ihres Sauerstoffes entziehen, könnte man geneigt sein zu glauben, dass die mittelst ozonisirten Terpentinöles bewerkstelligte Desoxydation der Uebermangansäure durch das Oel allein verursacht würde und daran der mit ihm vergesellschaftete Sauerstoff keinen Theil hätte. Allerdings vermag auch das sauerstofffreie Terpentinöl für sich allein die Uebermangansäure zu Oxyd zu reduciren; dass aber trotz dieses Umstandes dennoch der active Sauerstoff des ozonisirten Terpentinöles es ist, welcher die besagte Reduction zunächst bewerkstelliget, wird aus folgenden Angaben erhellen.

Schüttelt man etwa fünf Grammen einer wässrigen Lösung des übermangansauren Kalis, welche so stark gefärbt ist, dass sie in einem kleinen Probegläschen eben noch durchsichtig erscheint, mit einem Tropfen völlig sauerstofffreien Terpentinöles zusammen, so vergehen einige Minuten, bis die Flüssigkeit ihre rothe Färbung gänzlich verloren hat, d. h. die Uebermangansäure vollständig zersetzt ist, während eine gleiche Menge derselben übermangansauren Kalilösung durch einen Tropfen möglichst stark ozonisirten Terpentinöles beinahe augenblicklich zersetzt wird, aus welcher Thatsache erhellt, dass der mit dem Terpentinöl vergesellschaftete Sauerstoff noch energischer desoxydirend auf die Uebermangansäure einwirkt, als diess selbst das doch sonst so leicht oxydirbare Camphenöl thut. Ein weiterer Beweis dafür, dass der active Sauerstoff des ozonisirten Terpentinöles in erster Linie zur Reduction der Uebermangansäure verwendet wird, ist

die Thatsache, dass das Oel seines übertragbaren Sauerstoffes verlustig geht, wie diess bald in einem ähnlichen Falle umständlicher gezeigt werden soll.

Gelöste schwefelsäurehaltige Chromsäure wird durch Wasserstoffsuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur zu Chromoxyd reducirt, welches mit SO_3 zu Sulfat sich verbindet, und wie HO_2 wirkt auch das ozonisirte, nicht aber das sauerstofffreie Terpentinöl. Wird eine schwefelsäurehaltige verdünnte Chromsäurelösung mit einer hinreichenden Menge ozonisirten Terpentinöles nur kurze Zeit geschüttelt, so erscheint die Flüssigkeit anstatt gelb grün, welche Färbung von dem unter diesen Umständen gebildeten Chromoxydsulfat herrührt.

Dass diese Reduction der Chromsäure nicht durch das Terpentinöl selbst, sondern durch den mit ihm vergesellschafteten Sauerstoff bewerkstelliget wird, erhellt schon aus dem Umstande, dass das sauerstofffreie Oel eine solche Wirkung nicht hervorbringt, geht aber mit Gewissheit aus der Thatsache hervor, dass das zu der besagten Reduction gebrauchte ozonisirte Terpentinöl seinen Sauerstoff gänzlich verliert, falls ein gegebenes Quantum solchen Oeles mit einer hinreichenden Menge schwefelsäurehaltiger Chromsäurelösung zusammen geschüttelt wird. Terpentinöl so stark ozonisirt, dass ein Theil desselben 300 Theile meiner Normalindigolösung zu zerstören vermochte, also 3 p.C. activen Sauerstoff enthielt, konnte nach kurzer Behandlung mit schwefelsäurehaltiger Chromsäurelösung nur noch acht Theile dieser Indigotinctur zerstören, woraus erhellt, dass das so behandelte Oel kaum noch ein Tausendstel übertragbaren Sauerstoff enthielt.

Wohl bekannt ist, dass das Bleisuperoxyd durch HO_2 zu Oxyd reducirt wird, und ich habe vor einiger Zeit gezeigt, dass auch das ozonisirte Terpentinöl schon in der Kälte die gleiche Reduction bewerkstellige, was das sauerstofffreie Terpentinöl entweder gar nicht oder doch nur höchst langsam zu thun vermag. Am leichtesten kann man diese reducirende Wirkung des ozonisirten Terpentinöles in folgender Weise zeigen: Etwas Bleisuperoxyd, in reiner stark mit Wasser verdünnter Salpetersäure vertheilt,

wird mit ozonisirtem Terpentinöl zusammengeschüttelt, wobei PbO_2 unter Bildung von Bleioxydnitrat rasch verschwindet, während unter den gleichen Umständen das sauerstofffreie Oel diese reducirende Wirkung ungleich langsamer hervorbringt.

Aus voranstehenden Angaben, denen ich noch einige andere ähnlicher Art beifügen könnte, geht zur Genüge hervor, dass der im ozonisirten Terpentinöl enthaltene thätige Sauerstoff gegen die Guajaktinctur, die Uebermangansäure und Chromsäure wie der active Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes sich verhält: es wirkt nämlich dieser Sauerstoff der einen und andern Verbindung reducirend auf die Uebermangansäure u. s. w. ein, was nach meinem Dafürhalten zu dem Schlusse berechtiget, dass der thätige Sauerstoff beider Verbindungen in dem gleichen Zustand sich befinde, d. h. das ozonisirte Terpentinöl $\overset{o}{\oplus}$ enthalte und somit wie HO_2 ein Antozonid sei.

Aus den oben gemachten Angaben erhellt ferner, dass das $\overset{o}{\oplus}$ des ozonisirten Terpentinöles noch rascher desoxydirend auf die Uebermangansäure u. s. w. einwirke, als das Oel selbst, ja dieses $\overset{o}{\oplus}$ schon in der Kälte manche Desoxydationen bewerkstellige, welche unter sonst gleichen Umständen das sauerstofffreie Terpentinöl gar nicht zu Stande bringt, so dass man wohl sagen darf: der thätige Sauerstoff des ozonisirten Terpentinöles sei gegenüber dem thätigen Sauerstoff der Uebermangansäure u. s. w. noch oxydirbarer als das Terpentinöl selbst.

Die Thatsache, dass dieses Oel trotz seiner leichten Oxydirbarkeit dennoch mit beträchtlichen Mengen Sauerstoff sich beladen lässt in der Weise, dass derselbe, unerachtet seines thätigen Zustandes, als solcher längere Zeit mit dem Oele vergesellschaftet sein kann, hat mit Recht die Verwunderung der Chemiker erregt. Jetzt, nachdem wir wissen, dass der Sauerstoff fähig ist, einen Zustand anzunehmen, in welchem er die Rolle eines oxydirbaren oder reducirenden Körpers gegenüber gewissen Sauerstoffverbindungen spielt und nicht daran zu zweifeln ist, dass ihn das ozonisirte Terpentinöl in diesem Zustand enthält,

vermögen wir auch einigermaassen zu begreifen, wie ein so beschaffener Sauerstoff neben dem sonst so leicht oxydirbaren Camphenöle bestehen kann: in diesem Zustand ist er, um im Sinne der Berzelius'schen Theorie zu reden, seinem elektro-chemischen Charakter nach dem Terpentinöl ähnlich, beide sind elektro-positive Substanzen.

Bemerkenswerth in dieser Beziehung scheint mir die Thatsache zu sein, dass der durch Elektricität oder Phosphor activirte freie Sauerstoff (das Ozon) $\overset{o}{\ominus}$ mit Terpentinöl nicht zusammen zu bestehen vermag: er wird vom letztern rasch aufgenommen und sofort zu wirklichen Oxydationen: Bildung von Harz u. s. w. verbraucht. Es ist für mich daher wahrscheinlich, dass der im $\overset{o}{\oplus}$-Zustande befindliche Sauerstoff als solcher für immer mit Terpentinöl vergesellschaftet bleiben könnte, ohne dieses zu oxydiren, falls in ihm (dem $\overset{o}{\oplus}$) nicht durch irgend welche Ursache eine Zustandsveränderung herbeigeführt würde.

Wenn nun den oben erwähnten Thatsachen gemäss das ozonisirte Terpentinöl ein Antozonid ist und desshalb zwischen ihm und den Ozoniden: der Uebermangansäure, Chromsäure u. s. w. eine gegenseitige Katalyse stattfindet, so sollte man erwarten, dass hierbei die beiden thätigen Sauerstoffarten, indem sie sich zu O ausgleichen, als solcher sich entbinden würden, wie diess z. B. bei der gegenseitigen Katalyse der Superoxyde des Wasserstoffes und Bleies geschieht. Solches ist aber nach meinen Beobachtungen nicht der Fall und es fragt sich daher, was denn aus dem $\overset{o}{\oplus}$ des ozonisirten Terpentinöles und dem $\overset{o}{\ominus}$ der Uebermangansäure etc. schliesslich werde. Zunächst will ich bemerken, dass beim Zusammenschütteln merklicher Mengen stark ozonisirten Terpentinöles und gelösten übermangansauren Kalis oder schwefelsäurehaltiger Chromsäurelösung eine bemerkbare Wärmeentwickelung stattfindet, welche Thatsache beweist, dass irgend eine chemische Action in dem Flüssigkeitsgemenge Platz greife. Da hierbei, wie schon erwähnt, keine merkliche Gasentbindung eintritt, die Uebermangansäure, Chromsäure u. s. w. aber einen beträchtlichen Theil ihres Sauerstoff-

gehaltes verlieren und überdiess noch der im ozonisirten Terpentinöl verhandene thätige Sauerstoff abhanden kommt, so kann der aus dem Ozonid und Antozonid verschwundene Sauerstoff wohl nirgendwo anders hinkommen, als in das Terpentinöl selbst, auf welches er oxydirend einwirkt, dadurch ohne Zweifel Harz u. s. w. bildend. Es wird unschwer sein, diess durch eine genaue analytische Vergleichung des ozonisirten Oeles mit dem durch gegenseitige Katalyse desozonisirten Oele festzustellen, was ich noch nicht gethan.

2) Ueber den Zustand des thätigen Sauerstoffes der Superoxyde des Kaliums und Natriums.

Ich habe in meiner Arbeit: „Ueber die gegenseitige Katalyse etc." im Allgemeinen bemerkt, dass die sämmtlichen Superoxyde der alkalischen Metalle Antozonide seien, d. h. einen Theil ihres Sauerstoffes so enthalten, wie er zur Hälfte im Wasserstoffsuperoxyd oder Baryumsuperoxyd vorhanden ist. Es liegt mir nun ob, für die Richtigkeit dieser Angabe thatsächliche Beweise beizubringen, was mit Bezug auf die Superoxyde des Kaliums und Natriums im Nachstehenden geschehen soll.

Wie schon früher von mir hervorgehoben worden, lässt sich aus einem Superoxyde, welches der Gruppe der Ozonide angehört und somit seinen thätigen Sauerstoff nach meiner Bezeichnungsweise als $\overset{o}{\ominus}$ enthält, kein Wasserstoffsuperoxyd ($HO + \overset{o}{\oplus}$) erzeugen, weil nur $\overset{o}{\oplus}$, nicht aber $\overset{o}{\ominus}$ eine Verbindung mit HO eingehen kann, wesshalb schon die Fähigkeit eines Superoxydes, HO_2 zu bilden, als Beweis gelten darf, dass eine derartige Sauerstoffverbindung $\overset{o}{\oplus}$ enthalte oder ein Antozonid sei.

1) Was nun die Superoxyde des Kaliums und Natriums betrifft, so lässt sich leicht zeigen, dass dieselben mit wässrigen Säuren: Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und so weiter zusammengebracht, Wasserstoffsuperoxyd erzeugen.

Führt man in fein zertheiltem Zustand und je auf einmal nur kleine Mengen Kalium- oder Natriumsuper-

oxyd in stark verdünnte Schwefelsäure u. s. w. ein, bis letztere völlig gesättigt ist, so findet zwar unter diesen Umständen eine sehr augenfällige Entbindung von gewöhnlichem Sauerstoffgas statt, es werden aber nichtsdestoweniger auch merkliche Quantitäten Wasserstoffsuperoxyd gebildet, wie aus folgenden Angaben zur Genüge erhellen wird. Die so erhaltene Flüssigkeit hat nämlich das Vermögen, die in Wasser gelöste und mit einiger Schwefelsäure u. s. w. versetzte freie oder an Kali gebundene Uebermangansäure unter Entbindung von gewöhnlichem Sauerstoffgas zu entfärben, d. h. zu Manganoxydul zu redüciren; die schwefelsäurehaltige gelöste Chromsäure ebenfalls unter Sauerstoffentwickelung in schwefelsaures Chromoxyd überzuführen, kurz alle die chemischen Reactionen hervorzubringen, welche das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnen.

2) Das Wasserstoffsuperoxyd wandelt meinen Versuchen gemäss den ozonisirten Sauerstoff ($\overset{o}{\ominus}$) in gewöhnlichen (O) um und wird dabei selbst in gewöhnlichen Sauerstoff und Wasser umgesetzt. So bringen auch die Superoxyde des Kaliums und Natriums, indem sie selbst zu Kali oder Natron reducirt werden, die gleichen desozonisirenden Wirkungen hervor, und schon früher ist erwähnt worden, dass sich das Baryumsuperoxyd in gleicher Weise gegen den ozonisirten Sauerstoff verhalte.

3) Führte man in eine mit etwas Schwefelsäure oder Salpetersäure versetzte wässrige Lösung der Uebermangansäure oder ihres Kalisalzes Kalium- oder Natriumsuperoxyd ein, so wird dieselbe sofort entfärbt unter lebhafter Entbindung von gewöhnlichem Sauerstoffgas und Bildung von schwefelsaurem Manganoxydul, Kali u. s. w., und dass auch das Baryumsuperoxyd diese reducirende Wirkung hervorbringe, ist in einer frühern Arbeit von mir angeführt worden.

4) Die braune Lösung des Mangansuperoxydes in Essigsäure oder Salzsäure, wie auch das gelöste blaurothe schwefelsaure Manganoxyd wird durch Kalium- oder Natriumsuperoxyd unter Sauerstoffentbindung sofort entfärbt

in Folge der Reduction des Mangansuperoxydes oder Oxydes zu Manganoxydul. Ebenso wird durch die gleichen alkalischen Superoxyde die braune Lösung des Silbersuperoxydes in Salpetersäure plötzlich entfärbt, weil unter diesen Umständen AgO_2 sich zu AgO reducirt. Es bedarf kaum der ausdrücklichen Erwähnung, dass das Kalium- und Natriumsuperoxyd auch das in Essigsäure gelöste Bleisuperoxyd zu Oxyd reducirt, und wohlbekannt ist jetzt, dass das Wasserstoff- und Baryumsuperoxyd alle die erwähnten desoxydirenden Wirkungen hervorbringen.

5) Schwefelsäurehaltige gelöste Chromsäure setzt sich mit den in Rede stehenden alkalischen Superoxyden in schwefelsaures Chromoxyd, Kali u. s. w. und sich entbindendes gewöhnliches Sauerstoffgas um.

Diese Thatsachen lassen, wie mir scheint, nicht den geringsten Zweifel darüber walten, dass die Superoxyde des Kaliums und Natriums die gleichen reducirenden Wirkungen auf die $\overset{o}{\ominus}$-haltigen Verbindungen hervorbringen, welche durch die Superoxyde des Wasserstoffes und Baryums verursacht werden, woraus wir des Weitern schliessen dürfen, das KO_3 und Na_2O_3 wie HO_2 und BaO_2 Ozonide seien, d. h. ihren thätigen Sauerstoff im $\overset{o}{\oplus}$-Zustande enthalten.

Wenn nun aber als gewiss anzunehmen ist, dass der thätige Sauerstoff des Kalium- und Natriumsuperoxydes im $\overset{o}{\oplus}$-Zustand sich befindet, so sollte man auch erwarten, dass dieselben mit Wasser in Wasserstoffsuperoxyd und Kali oder Natron sich umsetzten. Alle Lehrbücher der Chemie besagen jedoch, dass die genannten alkalischen Superoxyde durch Wasser in Kali oder Natron und gewöhnlichen Sauerstoff zerlegt würden. Und anscheinend verhält sich die Sache auch so; denn es löst sich das eine oder andere dieser Superoxyde unter lebhaftester Entbindung von Sauerstoffgas und Bildung von Kali oder Natron in Wasser auf. Diese Lösung enthält aber nicht blos KO oder NaO, wie bisher angenommen worden, sondern auch noch eine grössere oder kleinere Menge Wasserstoffsuperoxyd, unter sonst gleichen Umständen eine um so grössere, je sorgfältiger man beim Zusammenbringen der

Superoxyde mit Wasser die Temperaturerhöhung der auf einander wirkenden Substanzen vermieden hat. Will man daher möglichst viel Wasserstoffsuperoxyd erhalten, so muss das für diesen Zweck anzuwendende Kalium- oder Natriumsuperoxyd auf das Feinste gepulvert sein und dürfen davon je auf einmal nur kleine Mengen in möglichst kaltes Wasser eingetragen werden, durch welche Vorsichtsmaassregeln sich jedoch die Entbindung von Sauerstoffgas nicht gänzlich vermeiden lässt. Dass das Wasser, welches auf diese Weise mit Kalium- oder Natriumsuperoxyd zusammengebracht worden, neben Kali oder Natron auch noch Wasserstoffsuperoxyd enthält, geht mit Gewissheit aus der Thatsache hervor, dass diese Flüssigkeit eine mit etwas Schwefelsäure versetzte und noch ziemlich stark geröthete Lösung von übermangansaurem Kali unter noch merklicher Entbindung von Sauerstoffgas sofort entfärbt, wie überhaupt alle die desoxydirenden Wirkungen von HO_2 hervorbringt. Wäre in besagter Flüssigkeit nur Kali oder Natron vorhanden, so ist klar, dass dieselbe auch nicht reducirend auf die Uebermangansäure u. s. w. einwirken, folglich auch nicht deren Lösung entfärben würde; da diess aber in Wirklichkeit geschieht, so erhellt hieraus, dass in der fraglichen Flüssigkeit auch HO_2 enthalten ist; denn man kann doch wohl kaum annehmen, dass ein Theil des Kalium- oder Natriumsuperoxydes als solches in Wasser sich löse und von demselben die erwähnten desoxydirenden Wirkungen hervorgebracht würden. Rühren aber die letztern von Wasserstoffsuperoxyd her, so steht ausser Zweifel, dass wenigstens ein Theil des Kaliumsuperoxydes u. s. w. und Wasser in KO und HO_2 sich umsetzen. Wie kommt es aber, darf man fragen, dass nicht alles Kaliumsuperoxyd u. s. w. zu diesem Zwecke dient und ein Theil desselben unmittelbar in Kali und Sauerstoff zerlegt zu werden scheint. Da der thätige Sauerstoff beider alkalischen Superoxyde im $\overset{o}{\oplus}$-Zustande sich befindet, so sollte auch dieser ganze $\overset{o}{\oplus}$-Gehalt zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd verwendet werden und kein O zum Vorschein kommen, es sollten sich also KO + $2\overset{o}{\oplus}$ und 2HO in K

und $2HO + \overset{o}{\oplus}$ umsetzen. Meinem Dafürhalten nach wird alles $\overset{o}{\oplus}$ des einen und andern Superoxydes bei ihrem Zusammentreffen mit Wasser zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd verwendet, in Folge der starken Entwickelung der Wärme aber, welche da stattfindet, wo KO_3 oder Na_2O_3 mit Wasser in Berührung kommt, setzt sich ein Theil des Wasserstoffsuperoxydes sofort wieder in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff um, welcher als solcher mit HO nicht verbunden bleiben kann und sich desshalb gasförmig ausscheidet. Natürlich betrachte ich diess auch als den nächsten Grund, wesshalb sich beim Zusammenbringen des Kalium- oder Natriumsuperoxydes mit verdünnter Schwefelsäure u. s. w. so viel gewöhnliches Sauerstoffgas entwickelt. Würde in diesen Fällen keine oder nur eine schwache Wärmeentbindung stattfinden, so erfolgte auch höchst wahrscheinlich keine merkliche Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und desshalb eben so wenig eine Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases. Die Richtigkeit dieser Annahme wird meines Bedünkens durch die oben erwähnte Angabe wenigstens annähernd bewiesen, gemäss welcher man mit den alkalischen Superoxyden und Wasser um so mehr Wasserstoffsuperoxyd erhält, je sorgfältiger beim Zusammenbringen dieser Substanzen die Erhöhung der Temperatur vermieden wird.

In Bezug auf die erwähnte Annahme ist die Thatsache noch bemerkenswerth, dass auch das mit Wasser in Berührung gesetzte Baryumsuperoxyd in noch nachweisbaren Mengen Wasserstoffsuperoxyd erzeugt. Schüttelt man beide Substanzen auch nur kurze Zeit zusammen, und wird dann das Wasser abfiltrirt, so besitzt letzteres das Vermögen, die mit einiger Salpetersäure versetzte und noch merklich stark geröthete Lösung des übermangansauren Kalis gerade so zu entfärben, wie diess das Wasserstoffsuperoxyd thut. Aus diesem Verhalten schliesse ich, dass in dem besagten Wasser HO_2 vorhanden sei, und dass es gleichzeitig auch BaO enthalte, zeigt dessen Wirkung auf Curcumapapier.

Da das Wasser ohne allen Vergleich schwächer und langsamer auf das Baryumsuperoxyd als auf die Superoxyde

des Kaliums und Natriums einwirkt, so findet dabei auch keine merkliche Temperaturerhöhung und eben so wenig eine sichtliche Entbindung von Sauerstoffgas statt, wesshalb es geschehen kann, dass $BaO + \overset{o}{\oplus}$ und HO in BaO und HO_2 sich umsetzen, ohne dass ein Theil des gebildeten Wasserstoffsuperoxydes sofort wieder in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zerfiele. Kaum ist nöthig zu bemerken, dass wie reines, so auch das mittelst Wasser und der alkalischen Superoxyde erhaltene HO_2 schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzt, woher es kommt, dass das mit Kalium-, Natrium- oder Baryumsuperoxyd zusammengebrachte Wasser anfangs wohl die gesäuerte Kalipermanganatlösung entfärbt, nach einiger Zeit aber diese desoxydirende Wirkung nicht mehr hervorzubringen vermag.

Da neben dem so entstandenen Wasserstoffsuperoxyd immer auch einiges Kali, Natron u. s. w. vorhanden ist und nach Thenard's Angaben diese alkalischen Oxyde die Zersetzung von HO_2 etwas beschleunigen, so begreift sich das Verschwinden desselben sehr leicht. Nach meinen Beobachtungen war mit Kaliumsuperoxyd und Wasser erhaltenes und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassenes Wasserstoffsuperoxyd nach etwa acht Tagen bis auf die letzte Spur zersetzt, was ich daraus geschlossen, dass die rückständige Flüssigkeit nicht mehr vermochte selbst verhältnissmässig kleine Mengen einer sehr schwach gerötheten und angesäuerten Kalipermanganatlösung zu entfärben. Bei diesem Anlasse will ich bemerken, dass es auf das Wasserstoffsuperoxyd wie überhaupt auf die Antozonide wohl kein empfindlicheres Reagens geben dürfte, als die wässrige schwefelsäure- oder salpetersäurehaltige Lösung des Kalipermanganates, der sehr kleinen Mengen dieses Salzes halber, durch welche schon eine verhältnissmässig grosse Wassermasse merklich stark gefärbt, und der Leichtigkeit wegen, mit der unter den erwähnten Umständen die Uebermangansäure durch das Wasserstoffsuperoxyd zu Manganoxydul reducirt wird.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die zur Anstellung der oben beschriebenen Versuche angewendeten alkalischen

Superoxyde ganz einfach durch die Verbrennung des Natriums und Kaliums erhalten wurden. Ich bringe ein haselnussgrosses Natriumstück in einen kleinen Berliner Porcellantiegel, erhitze diesen über der Gasflamme, bis das Metall zu brennen anfängt, entferne dann die Flamme und blase in den Tiegel so lange Luft ein, bis die Masse zu erglühen aufhört. Auf diese Weise erhält man ein grosses Stück schmutzig grüngelbes Natriumsuperoxyd, mit welchem sich alle die oben erwähnten Reactionen auf das Augenfälligste zeigen lassen.

3) Ueber die gegenseitige Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes und der unterchlorigsauren Salze.

Die unterchlorigsauren Salze zeichnen sich bekanntlich durch ihre grosse schon bei gewöhnlicher Temperatur sich äussernde oxydirende Wirksamkeit aus, wie schon daraus erhellt, dass sie rasch die organischen Farbstoffe zerstören, überhaupt ganz ähnlich dem freien ozonisirten Sauerstoff oder den Ozoniden sich verhalten, z. B. wie die Permanganate. Hierzu kommt noch, dass auch das Voltasche Verhalten der Hypochlorite demjenigen des freien ozonisirten Sauerstoffes ($\overset{o}{\ominus}$) und der Ozonide vollkommen gleicht: sie sind bezüglich ihres elektromotorischen Vermögens elektronegative Substanzen.

Diese Thatsachen geben desshalb der Vermuthung Raum, dass die unterchlorigsauren Salze der Classe der Ozonide angehören, d. h. negativ-activen Sauerstoff enthalten, und die unten angegebenen Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen scheinen mir die Richtigkeit dieser Vermuthung ausser Zweifel zu stellen.

Beim Vermischen von Wasserstoffsuperoxyd mit der wässrigen Lösung irgend eines Hypochlorites, z. B. des unterchlorigsauren Natrons, tritt sofort eine lebhafte Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases ein und sind beide Flüssigkeiten im rechten Verhältnisse zusammengebracht worden, so trifft man im Gemisch weder Wasserstoffsuperoxyd noch Hypochlorit mehr an, wie beides daran erkannt wird, dass dasselbe weder die mit SO_3 angesäuerte

Kalipermanganatlössung mehr entfärbt noch die Indigolösung zerstört. Das Natronhypochlorit zerfällt unter diesen Umständen in salzsaures Natron und gewöhnliches Sauerstoffgas, und das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und ebenfalls O, aus welchen Thatsachen hervorgeht, dass Wasserstoffsuperoxyd und unterchlorigsaures Natron wie HO_2 und Kalipermanganat sich gegenseitig katalysiren oder desoxydiren. Da nun nach meinem Dafürhalten das Wasserstoffsuperoxyd $= HO + \overset{o}{\oplus}$ oder ein Antozonid ist, dasselbe desshalb auf Sauerstoffverbindungen, welche $\overset{o}{\ominus}$ enthalten oder Ozonide sind, reducirend einwirkt, und dem Gesagten zufolge die Hypochlorite wie die andern Ozonide: Uebermangansäure, Bleisuperoxyd u. s. w. ihres $\overset{o}{\ominus}$ durch Wasserstoffsuperoxyd beraubt werden, so schliesse ich hieraus, dass die unterchlorigsauren Salze ebenfalls negativ-activen Sauerstoff enthalten und nehme daher an, dass eben dieser ihr Gehalt an $\overset{o}{\ominus}$ es sei, wesshalb sie durch $HO + \overset{o}{\oplus}$ desoxydirt werden.

Von der Davy'schen Hypothese ausgehend, nach welcher die unterchlorige Säure $= ClO$ und salzsaures Natron $= NaCl$ ist, muss man annehmen, dass durch das $\overset{o}{\oplus}$ des Wasserstoffsuperoxydes nicht nur der Sauerstoff der unterchlorigen Säure, sondern auch noch derjenige des Natriumoxydes in Freiheit gesetzt werde, weil aus unterchlorigsaurem Natron Chlornatrium wird. Ich halte bekanntlich mit Berthollet das Chlor für eine sauerstoffhaltige Materie, für Muriumsuperoxyd $= MuO + \overset{o}{\ominus}$, desshalb die unterchlorige Säure für $MuO + 2\overset{o}{\ominus}$, das Natronhypochlorit für $NaO, MuO + 2\overset{o}{\ominus}$ und das Chlornatrium für NaO, MuO. Nach dieser Annahme gleicht sich der positiv-active Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes mit dem negativ-activen Sauerstoff der unterchlorigen Säure zu unthätigem Sauerstoff aus und brauche ich das Natriumoxyd nicht desoxydirt werden zu lassen. In Betracht der von mir in der citirten Abhdlg. mitgetheilten, die gegenseitige Katalyse gewisser sauerstoffhaltiger Verbindungen betreffenden Thatsachen muss ich es in der That für höchst unwahr-

:heinlich halten, dass das Natron des Hypochlorites durch 'asserstoffsuperoxyd desoxydirt werde, weil dessen Sauer-:off nicht im negativ-activen Zustande sich befindet.

) Ueber ein eigenthümliches Verhalten der wasserstoff-ıperoxydhaltigen Indigolösung zu den übermangansauren ıd unterchlorigsauren Salzen und die Einflusslosigkeit des nascirenden Sauerstoffes auf das oxydirende Vermögen dieses Elementes.

Es ist eine wohlbekannte Thatsache, dass der freie zonisirte Sauerstoff ($\overset{o}{\ominus}$) wie auch die Sauerstoffverbin-ıngen, welche ich Ozonide ($X + \overset{o}{\ominus}$) nenne, das in Schwe-lsäure gelöste Indigoblau schon in der Kälte rasch zer-:ören, d. h. zu Isatin oxydiren, und jeder Chemiker weiss, ass unter den besagten Materien die Uebermangansäure nd unterchlorige Säure wie deren Salze in erwähnter linsicht sich ganz besonders auszeichnen, wesshalb ja uch die Hypochlorite zur Erreichung von Bleichzwecken n Grossen eine so allgemeine Anwendung finden.

Was dagegen das Wasserstoffsuperoxyd betrifft, das n Rufe steht, ein grosses oxydirendes Vermögen zu be-tzen, so haben meine frühern Versuche gezeigt, dass s gegenüber der Indigolösung keineswegs als ein sehr räftiges Bleichmittel sich verhält, wie daraus erhellt, dass asselbe durch verhältnissmässig sehr kleine Mengen von digotinctur gebläut, mehrere Stunden Zeit zu seiner ollständigen Entfärbung bedarf.

Unsere bisherigen Kenntnisse über die oxydirenden er bleichenden Wirkungen, welche das übermangansaure , die Hypochlorite und das Wasserstoffsuperoxyd auf Indigolösung für sich allein hervorbringen, konnten auch ht entfernt die sonderbaren Thatsachen vermuthen sen, welche den Gegenstand dieser Mittheilungen bilden, deren Ermittelung aber die Ergebnisse meiner neuesten tersuchungen über die entgegengesetzt thätigen Zu-nde des Sauerstoffes mich nothwendig führen mussten.

Trägt man tropfenweise und unter lebhaftem Umrüh-die (mit SO_3 schwach angesäuerte) Lösung des über-

mangansauren Kalis oder diejenige (ohne Säuerung) irgend eines unterchlorigsauren Salzes, z. B. des Natronhypochlorites, in ein Gemisch von Indigotinctur und Wasserstoffsuperoxyd ein, so wird zur Entfärbung dieser Flüssigkeit eine Menge des einen oder andern der genannten Salze erfordert, ungleich grösser als diejenige ist, durch welche die vorhandene aber von Wasserstoffsuperoxyd freie Indigotinctur zerstört worden wäre, und zwar braucht man zur Entbläuung einer gegebenen Menge von Indigolösung um so mehr Kalipermanganat oder Natronhypochlorit, je grösser die ihr beigemischte Menge des Wasserstoffsuperoxydes ist, alle übrigen Umstände sonst gleich. Bei einem derartigen Versuche habe ich es z. B. dahin gebracht, zur völligen Zerstörung eines gegebenen Quantums ziemlich reichlich mit HO_2 vermischter Indigolösung das Sechszigfache derjenigen Menge von Natronhypochlorit anwenden zu müssen, welche zur Entbläuung der HO_2 freien Indigotinctur hingereicht hätte. Aus diesen Thatsachen erhellt, dass das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau durch die Anwesenheit des Wasserstoffsuperoxydes gegen die oxydirende Wirkung des übermangansauren Kalis oder unterchlorigsauren Natrons geschützt wird oder, um die Sache etwas paradox auszudrücken, dass ein oxydirendes Agens eine andere ebenfalls oxydirende Materie in ihrer chemischen Wirksamkeit hemmt.

Diese auffallende Thatsache findet jedoch ihre einfache Erklärung in dem von mir ermittelten Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes zu den Lösungen des übermangansauren Kali und unterchlorigsauren Natrons, welche Salze bei ihrem Zusammentreffen mit HO_2 sich umsetzen: das mit SO_3 angesäuerte gelöste Permanganat in Manganoxydulsulfat, Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas, und das Hypochlorit: in Chlornatrium, Wasser und ebenfalls unthätigen Sauerstoff, wobei noch in Betracht kommt das Unvermögen von O, auf die Indigolösung oxydirend einzuwirken.

Wäre es möglich, das gelöste übermangansaure Kali oder unterchlorigsaure Natron in die wasserstoffsuperoxydhaltige Indigolösung so einzuführen, dass in diesem Ge-

misch jene Salzlösungen nirgends im Ueberschusse vorhanden wären, kämen mit andern Worten in dem besagten Gemisch die ihm beigefügten Bleichsalze sofort mit der zu ihrer Desoxydation nothwendigen Menge von Wasserstoffsuperoxyd zusammen, so könnte unter solchen Umständen auch nicht der kleinste Theil der vorhandenen Indigotinctur zerstört werden, weil sofort aller bleichende (negativ-active) Sauerstoff des Kalipermanganates oder Hypochlorites durch den positiv-activen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes in unthätigen Sauerstoff übergeführt würde, welcher als solcher das gelöste Indigoblau nicht zu oxydiren, also auch nicht zu entfärben vermag. Man könnte auch sagen, dass in dem vorliegenden Falle der active Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes gegenüber dem thätigen Sauerstoff der Permanganate oder Hypochlorite oxydirbarer als das Indigoblau selbst sei und für diesen Farbstoff jenes $\overset{o}{\oplus}$ eintrete.

Es ist jedoch leicht einzusehen, dass eine Vermischung der Permanganatlösung u. s. w. mit der HO_2haltigen Indigotinctur, so wie sie vorhin vorausgesetzt worden, zu den Unmöglichkeiten gehört; denn wie man auch diese Flüssigkeiten zusammenbringen mag, so kann doch nicht verhindert werden, dass übermangansaures Kali oder unterchlorigsaures Natron für einen Augenblick da und dort in einem, wenn auch noch so kleinen Ueberschusse vorhanden sei, was nothwendig eine theilweise Zerstörung der Indigotinctur zur Folge haben muss, sollte letztere auch noch so reichlich mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt sein.

Das besprochene Verhalten der HO_2haltigen Indigolösung zu den Permanganaten und Hypochloriten veranlasst mich zu einigen Bemerkungen über den Einfluss des nascirenden Zustandes des Sauerstoffes auf die Verbindbarkeit dieses Körpers mit andern Stoffen, welche sich mir von selbst an die Hand zu geben scheinen.

Es wird so ziemlich allgemein angenommen, dass der Status nascens einer Materie auf deren chemisches Verhalten gegen dritte Körper einen Einfluss ausübe, d. h. dass in dem Augenblick, wo dieselbe aus einer Verbin-

dung frei werde, sie ganz besonders geneigt sei, wieder anderweitige chemische Verbindungen einzugehen. So werden namentlich von manchen Chemikern die eminentoxydirenden Eigenschaften des bei der Wasserelektrolyse austretenden Sauerstoffes dem nascirenden Zustande dieses Elementes beigemessen, und sie glauben diess desshalb thun zu dürfen, weil sie von der Annahme ausgehen, dass die Gasförmigkeit des Sauerstoffes ein seiner chemischen Affinität entgegenwirkender physikalischer Zustand sei. Da nun der Sauerstoff im Augenblicke seiner elektrolytischen Abtrennung noch nicht die Gasform habe, so meinen sie, dass er desshalb auch viel geneigter sein müsse, mit einer ihm dargebotenen oxydirbaren Materie sich chemisch zu verbinden, als er es sein könne, nachdem er den luftigen Zustand angenommen.

Zu wiederholten Malen schon habe ich mich veranlasst gefunden, mit Bezug auf den Sauerstoff wenigstens diese Annahme als irrig zu bezeichnen und die Ansicht geltend zu machen, dass die oxydirende Wirksamkeit dieses Elementes nicht sowohl durch Cohärenzverhältnisse als durch seine chemischen oder allotropen Zustände bedingt sei, über deren nächste Ursache wir freilich dermalen noch gar nichts wissen. Und als einen der triftigsten Gründe für diese Ansicht habe ich die Thatsache angeführt, dass der freie ozonisirte Sauerstoff, trotz seiner Luftigkeit, schon in der Kälte gerade so kräftig zu oxydiren vermag, als diess z. B. der bei der Wasserelektrolyse an der positiven Elektrode nascirende Sauerstoff thut.

Da es für die Wissenschaft gewiss nicht gleichgültig ist, ob man irgend einer ihrem Gebiete angehörigen Erscheinung eine falsche oder wahre Ursache unterlegt, und der besagte Status nascens als nächster Grund vieler chemischen Wirkungen betrachtet wird, so kann ich nicht umhin, noch weitere thatsächliche Gründe beizubringen, welche zu Gunsten meiner Ansicht sprechen, und die ich in dem oben erwähnten Verhalten der HO_2haltigen Indigolösung gegen die Permanganate und Hypochlorite zu finden glaube.

Der Sauerstoff der genannten Salze, trotz seiner chemischen Gebundenheit, oxydirt dennoch das gelöste Indigoblau mit grösster Energie, und zwar nach meinem Dafürhalten desshalb, weil er sich darin im negativ-activen Zustand (als $\overset{o}{\ominus}$) befindet oder weil die Permanganate und Hypochlorite Ozonide sind. Ist nun in der Indigolösung das Antozonid HO + $\overset{o}{\oplus}$ zugegen, so wird frühern Angaben zufolge der Theil des Wasserstoffsuperoxydes, welcher mit dem Permanganat oder Hypochlorit zusammentrifft, das erstere dieser Salze in Manganoxydulsulfat, Kalisulfat und gewöhnlichen Sauerstoff, das zweite in Chlormetall und ebenfalls unthätigen Sauerstoff sich umsetzen. Dieser passiv gewordene Sauerstoff aber (von dem angewendeten Ozonid und Antozonid herrührend), obwohl er im Augenblicke seiner Abtrennung im Statu nascenti sich befinden muss, vermag dennoch nicht das mit ihm in Berührung kommende gelöste Indigoblau zu oxydiren; denn ohne auf den Farbstoff im Mindesten einzuwirken, nimmt der besagte Sauerstoff Gasform an und scheidet sich aus der Flüssigkeit ab.

Hieraus scheint mir zur Genüge hervorzugehen, dass nicht der Status nascens des Sauerstoffes als solcher es ist, welcher diesem Körper sein eminent oxydirendes Vermögen ertheilt, sondern dass irgend ein anderer, von Cohärenzverhältnissen unabhängiger Zustand es sei, auf welchem jenes Vermögen beruhe. Nur wenn der Sauerstoff im Augenblicke seiner Abtrennung aus einer Verbindung in dem $\overset{o}{\oplus}$- oder $\overset{o}{\ominus}$-Zustande sich befindet, vermag er sich nach meiner Vermuthung mit dieser oder jener Materie (je nach ihrer chemischen Natur) chemisch zu verbinden, nicht aber der im O-Zustande nascirende Sauerstoff, welcher so oder anders unwirksam ist.

Ob der Status nascens anderer Körper, z. B. des Stickstoffes, Wasserstoffes u. s. w. als solcher deren chemische Verbindbarkeit bedinge, oder ob dieselbe wie beim Sauerstoff abhängig sei von bestimmten allotropen Zuständen, welche die genannten Stoffe anzunehmen vermögen, sind Fragen, auf welche ich noch keine Antwort zu geben wage, weil

hierfür thatsächliche Anhaltspunkte noch des Gänzlichen fehlen. Es ist diess aber ein Gegenstand, der vollen Aufmerksamkeit des chemischen Forschers werth, und ein Feld der Untersuchung, welches, wenn von berufenen Händen bebaut, eine reiche Ernte für die Wissenschaft hoffen lässt.

5) Ueber das Verhalten der Superoxyde des Wasserstoffs und der alkalischen Metalle zu den Mangan- und eisensauren Salzen.

Die Thatsache, dass die Uebermangansäure wie auch deren Salze und die Superoxyde des Wasserstoffes und der alkalischen Metalle sich gegenseitig desoxydiren, liess vermuthen, dass in ähnlicher Weise auch die mangansauren Salze gegenüber den genannten Superoxyden sich verhalten würden, insofern nämlich das ausgezeichnete oxydirende Vermögen der Manganate demjenigen der Permanganate sehr gleicht und diess wahrscheinlich macht, dass wie die Uebermangansäure, so auch die Mangansäure negativ-activen Sauerstoff enthalte. Wäre dem so, so müsste dieser Sauerstoff durch ⊕haltige Materien in den unthätigen Zustand übergeführt (siehe meinen oben citirten Aufsatz „über die gegenseitige Katalyse einer Reihe von Oxyden u. s. w.") und desshalb in Freiheit gesetzt werden, was auch nachstehenden Angaben gemäss in Wirklichkeit geschieht.

Mangansaures Kali und Wasserstoffsuperoxyd. Die tiefgrüne Lösung dieses Salzes wird beim Vermischen mit Wasserstoffsuperoxyd augenblicklich entfärbt und es findet gleichzeitig unter Ausscheidung von Manganoxyd eine lebhafte Entwickelung von Sauerstoff statt, welcher in dem gewöhnlichen Zustande sich befindet, wie schon aus dessen völliger Geruchlosigkeit, namentlich aber aus dessen Unfähigkeit, feuchtes Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, mit aller Sicherheit hervorgeht.

Es setzt sich nämlich unter diesen Umständen das Manganat in freies Kali, Manganoxyd und gewöhnliches Sauerstoffgas, und das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser

und O um. Wird in (durch SO_3 oder NO_5) angesäuertes Wasserstoffsuperoxyd Manganatlösung gegossen, so entfärbt sich diese ebenfalls augenblicklich unter lebhafter Entbindung von gewöhnlichem Sauerstoffgas, wobei sich jedoch kein Manganoxyd abscheidet, sondern eine farblose Flüssigkeit erhalten wird, welche nichts anderes als ein Manganoxydul- und Kalisalz gelöst enthält, woraus erhellt, dass unter diesen Umständen die Mangansäure zu Oxydul reducirt wird und das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zerfällt.

Mangansaures Kali und die Superoxyde der alkalischen Metalle. Führt man in die grüne Lösung des Manganates die fein gepulverten Superoxyde des Kaliums oder Natriums ein, so entfärbt sich dieselbe unverweilt unter stürmischer Entbindung von gewöhnlichem Sauerstoffgas und Ausscheidung von Manganoxyd. Sind Manganatlösung und Kaliumsuperoxyd in geeignetem Verhältniss zusammengebracht worden, so trifft man in der farblosen und abfiltrirten Flüssigkeit nur Kali gelöst an, aus welchen Thatsachen hervorgeht, dass mangansaures Kali und Kaliumsuperoxyd in Kali, Manganoxyd und gewöhnlichen Sauerstoff sich umsetzen.

Es dürfte kaum nöthig sein noch beizufügen, dass das mangansaure Natron völlig gleich dem Kalimanganat sich verhält, wovon ich mich durch zahlreiche Versuche überzeugt habe; erwähnen muss ich aber ausdrücklich, dass auch das Baryumsuperoxyd reducirend auf die Manganate einwirkt; denn schüttelt man fein gepulvertes BaO_2 nur kurze Zeit mit wässrigem mangansauren Kali zusammen, so verschwindet die grüne Färbung dieser Lösung, scheidet sich Manganoxyd aus, wird gewöhnliches Sauerstoffgas entbunden und enthält die abfiltrirte Flüssigkeit nur Kali und einigen Baryt gelöst. Wie man hieraus ersieht, verhält sich gegen das gelöste Manganat BaO_2 ganz gleich den Superoxyden des Wasserstoffes, Kaliums und Natriums, mit dem Unterschiede jedoch, dass das Baryumsuperoxyd weniger rasch desoxydirend wirkt als HO_2, KO_3 u. s. w., welche schwächere Wirksamkeit das Verhalten jenes Superoxydes zum Wasser leicht erklärt.

Im Vorbeigehen will ich bemerken, dass das ozonisirte (oder vielmehr antozonisirte) Terpentinöl gegenüber den Manganaten ein dem Wasserstoffsuperoxyd ganz ähnliches Verhalten zeigt. Wird in hinreichender Menge stark ozonisirtes Terpentinöl (das meinige enthielt 3 p.C. übertragbaren Sauerstoff) mit Kalimanganatlösung lebhaft geschüttelt, so entfärbt sich letztere beinahe augenblicklich unter Ausscheidung von Manganoxyd und Desozonisation des Oeles, während das sauerstofffreie Terpentinöl auf das Manganat zwar auch reducirend einwirkt, im Vergleich mit dem ozonisirten Oele jedoch merklich langsamer, wie daraus erhellt, dass durch dieselben Mengen ozonisirten und sauerstofffreien Oeles, mit den gleichen Quantitäten Manganatlösung behandelt, die letztere in sehr ungleichen Zeiten entfärbt wird. Zum Hervorbringen der gleichen Desoxydationswirkung braucht das ozonisirte Oel unter sonst ganz gleichen Umständen kaum so viel Secunden, als das sauerstofffreie Oel Minuten.

Von der Verbindung $KFeO_4$, welche die Chemiker für eisensaures Kali ansehen, ist wohl bekannt, dass sie einen Theil ihres Sauerstoffes leicht an oxydirbare Substanzen abgiebt und in dieser Hinsicht ganz ähnlich den Manganaten und Permanganaten sich verhält. Das Kaliferrat hat mit den letztgenannten Salzen namentlich auch das Vermögen gemein, aus Salzsäure Chlor zu entbinden.

Dieses Verhalten gab der Vermuthung Raum, dass durch die Superoxyde des Wasserstoffes und der alkalischen Metalle die Säure des Kaliferrates eben so reducirt werde, wie diess mit der Mangan- und Uebermangansäure der Fall ist, d. h dass ein Theil der Eisensäure im negativactiven Zustande sich befinde, und meine darüber angestellten Versuche haben diese Vermuthung auch vollkommen bestätiget, wie aus folgenden Angaben erhellen wird.

Eisensaures Kali und Wasserstoffsuperoxyd. Zunächst will ich bemerken, dass die zu meinen Versuchen dienende Ferratlösung nach dem Poggendorff'schen Verfahren bereitet wurde, das bekanntlich darin besteht, dass man Gusseisen von reiner Oberfläche als positive Elektrode in starker Kalilösung längere Zeit wirken lässt. Die so er-

haltene Flüssigkeit war bis zur Undurchsichtigkeit tiefroth gefärbt und somit ziemlich reich an eisensaurem Kali.

Vermischt man Wasserstoffsuperoxyd mit dieser Salzlösung, so wird sie augenblicklich entfärbt unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat und lebhafter Entbindung von gewöhnlichem Sauerstoffgas. Wird dem gelösten Ferrate nicht mehr Wasserstoffsuperoxyd beigefügt, als eben zur Desoxydation der vorhandenen Eisensäure erforderlich ist, so findet sich in der abfiltrirten Flüssigkeit nur Kali gelöst vor, woraus erhellt, dass eisensaures Kali und Wasserstoffsuperoxyd sich in Kali, Eisenoxyd, Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas umsetzen.

Zu den eben beschriebenen und weiter unten erwähnten katalytischen Versuchen kann man sich auch der nach Fremy's Methode dargestellten Kaliferratlösung bedienen, trotz des Umstandes, dass sie in Folge ihrer Bereitungsweise neben eisensaurem Kali und Chlorkalium auch noch Kalihypochlorit und Chlorat enthält. In diesem Falle hat man es mit zwei Sauerstoffsalzen zu thun, deren Säuren durch das Wasserstoffsuperoxyd reducirt werden: mit dem Kaliferrat und Kalihypochlorit. (Man sehe oben meine Mittheilung über die gegenseitige Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes und der Hypochlorite.)

Eisensaures Kali und die Superoxyde der alkalischen Metalle. Wird zu der Kaliferratlösung in hinreichender Menge fein gepulvertes Kalium- oder Natriumsuperoxyd gefügt, so entfärbt sich dieselbe augenblicklich unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat und lebhafter Entbindung von gewöhnlichem Sauerstoffgas; die abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur Kali, oder bei Anwendung von Natriumsuperoxyd Kali und Natron, was zeigt, dass Kaliferrat und Kaliumsuperoxyd u. s. w. in Eisenoxyd, gewöhnlichen Sauerstoff und Kali u. s. w. sich umsetzen. In ähnlicher Weise, nur etwas langsamer, wirkt auch das Baryumsuperoxyd desoxydirend auf die Säure des Ferrates ein, wie daraus erhellt, dass die Lösung dieses Salzes nach kurzem Schütteln mit fein gepulvertem BaO_2 sich entfärbt, selbstverständlich ebenfalls unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat und Ent-

wickelung von gewöhnlichem Sauerstoffgas, welches letztere von reducirter Eisensäure und reducirtem Baryumsuperoxyd herrührt.

Dass auch das eisensaure Natron vollkommen gleich dem Kaliferrate gegen die Superoxyde des Wasserstoffes und der alkalischen Metalle sich verhalten werde, liess sich mit hoher Wahrscheinlichkeit voraussehen, und meine Versuche haben in der That auch gezeigt, dass in dieser Beziehung zwischen den beiden Salzen nicht der geringste Unterschied bestehe. Eben so habe ich gefunden, dass stark ozonisirtes Terpentinöl, indem es seines thätigen Sauerstoffes verlustig wird, die Ferrate ungleich rascher desoxydirt, als diess das sauerstofffreie Terpentinöl thut.

Während unter sonst ganz gleichen Umständen durch ozonisirtes Terpentinöl die vollständige Reduction der Eisensäure zu Oxyd in wenigen Secunden bewerkstelligt wird, braucht hierzu das sauerstofffreie Oel eine volle Stunde.

Nach meinem Dafürhalten zeigen die oben erwähnten Thatsachen: einmal, dass sowohl die Mangansäure als auch die Eisensäure einen Theil ihres Sauerstoffes im negativ-activen Zustande, d. h. so enthalten, wie wir einen Theil des Sauerstoffes in der Uebermangansäure, dem Bleisuperoxyd oder überhaupt in den Ozoniden antreffen. Eben so, denke ich, liefern diese Thatsachen einen weitern Beweis für die Richtigkeit meiner Annahme, gemäss welcher ein Theil des Sauerstoffgehaltes der Superoxyde des Wasserstoffes und der alkalischen Metalle, wie auch der übertragbare Sauerstoff des ozonisirten Terpentinöles in einem Zustande sich befindet entgegengesetzt demjenigen, in welchem der active Sauerstoff der Ozonide existirt. Endlich sprechen besagte Thatsachen auch zu Gunsten meiner Ansicht, nach welcher eben in der chemischen Gegensätzlichkeit dieser activen Sauerstoffzustände der nächste Grund liegt, wesshalb manche Sauerstoffverbindungen sich gegenseitig katalysiren.

Da mir die Kenntniss des Bestehens solcher gegensätzlichen Sauerstoffzustände für die theoretische Chemie von nicht geringer Wichtigkeit zu sein scheint, so wird

man mir es auch zu gut halten, wenn ich immer wieder auf diesen Gegenstand zurückkomme und mich bemühe, die zu Gunsten meiner Annahme entsprechenden Thatsachen möglichst zu häufen; denn es versteht sich von selbst, dass eine so ungewöhnliche Voraussetzung nur dann als begründet angesehen werden kann, wenn eine möglichst grosse Zahl von Thatsachen vorliegt, die keine andere Deutung zulassen, als diejenige, welche ich ihnen zu geben versucht habe.

Obwohl ich nun der Ansicht bin, dass das bereits vorliegende thatsächliche Material kaum mehr an der Existenz zweier gegensätzlich thätigen Zustände des Sauersoffes zweifeln lasse, so stelle ich desshalb doch nicht in Abrede, dass die Kenntniss noch einiger weitern fundamentalen Thatsachen zur völligen Erledigung dieser wichtigen Frage höchst wünschenswerth sei, und unter solchen Thatsachen verstehe ich vor allen die Darstellung des positiv- und negativ-activen Sauerstoffes im vollkommen reinen Zustande. Denn leicht sieht man ein, dass die Lösung dieser Aufgabe nicht nur das Fürsichbestehen solcher gegensätzlichen Sauerstoffarten *ad oculos* demonstriren, sondern höchst wahrscheinlich uns auch zu der Einsicht in die nächste Ursache dieser noch so räthselhaften chemischen Gegensätzlichkeit führen würde; insofern doch wohl vermuthet werden darf, dass $\overset{o}{\oplus}$, $\overset{o}{\ominus}$ und O wie in chemischer Hinsicht, so auch durch manche physikalischen Eigenschaften, z. B. durch optisches, calorisches, Volta'sches und magnetisches Verhalten, namentlich aber auch durch ihre Dichtigkeiten (specifisches Gewicht) wesentlich von einander sich unterscheiden.

Sollte es uns einmal gelingen, die entgegengesetzt thätigen Sauerstoffarten in ihrem vollkommen reinen Zustande darzustellen, so dürften wir bei ihrer Vermischung Wärme- ,vielleicht selbst Lichtentwickelung (eine Verbrennung), Dichtigkeitsveränderung der zu O sich ausgleichenden gasförmigen $\overset{o}{\oplus}$ und $\overset{o}{\ominus}$ nach einem einfachen Gesetz und noch andere theoretisch bedeutungsvolle Erscheinungen wahrnehmen, d. h. zu der wichtigen Kenntniss

gelangen, dass chemische Vorgänge nicht blos zwischen ungleichartigen Materien, sondern auch zwischen stofflich gleichen, zuständlich jedoch verschiedenen Körpern stattfinden können. Eine derartige Bereicherung unseres thatsächlichen Wissens müsste aber auch, wie leicht einzusehen, einen grossen Fortschritt der theoretischen Chemie begründen und unsere Einsicht in die Ursache und das Wesen des Chemismus namhaft erweitern, wesshalb es auch wohl der Mühe werth ist, durch unablässiges Forschen einem solchen Ziele näher zu rücken.

XLI.
Ueber die Gährung des Milchzuckers.

Von

R. Luboldt.

Zur Darstellung von milchsaurem Eisenoxydul stellte ich im Sommer des vor. Jahres ein Gemisch aus

3 Pfd. Eisendrehspähnen
2 „ Milchzucker
20 Liter Molken

in einem irdenen Topfe unter dem Dache des Hauses hin. Die Temperatur dieses Platzes schwankte zwischen 18—35°. Das Gemisch hatte bereits nach acht Tagen den Geruch einer in alkoholischer Gährung befindlichen Flüssigkeit. Es hatte eine lebhafte Entwickelung von Gasbläschen statt. Der erzeugte Alkohol wurde später durch Destillation gewonnen, und an seinen Eigenschaften als solcher erkannt. Unter dem Mikroskope war sehr deutlich Hefe von *kleinzelliger Beschaffenheit* zu beobachten, wie solche nach den Beobachtungen meines hochzuverehrenden Lehrers, Herrn Geheimrath E. Mitscherlich, wenn sie durch *generatio aequivoca* entstanden, stets zu sein pflegt. Vibrionen waren zahlreich zu Ende der Operation vorhanden. Nach Verlauf von sechs Wochen hatte keine Gasentwickelung mehr

statt. An milchsaurem Eisenoxydul wurde nur ein Drittheil der berechneten Menge erhalten, obschon aller Milchzucker zersetzt worden war, da in der Mutterlauge (nach Ausfällung des Eisens mit Schwefelwasserstoff, Filtriren des Schwefeleisens und Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure) mittelst der Trommer'schen Probe keine Reaction erhalten wurde.

Die geringe Ausbeute an Milchsäure durch Alkoholbildung veranlasste mich, das Mengenverhältniss zwischen Alkohol und Milchsäure bei der Gährung des Milchzuckers näher zu bestimmen. Es wurden zu dem Zwecke an demselben Orte bei einer Temperatur, welche zwischen 18—35° schwankte, hingestellt:

1) 20 Liter Molken, enthaltend 3,8 p.C. Milchzucker.

2) 15 „ Molken } zusammen 10,5 p.C. Milch-
2 Pfd. Milchzucker } zucker enthaltend.

3) 2 Liter einer 12,5 p.C. Milchzucker haltigen Flüssigkeit mit 100 C.C. in Zersetzung begriffener Reste von Käse, welche auf den gährenden Molken schwimmen. Unter dem Mikroskope bemerkt man, dass die Masse des Käse einer Pilzvegetation als Boden gedient hat: man erkennt deutlich ein inniges Gewebe von Fadenpilzen, dazwischen elliptische Hefe-Zellen, einzeln oder zu zwei höchstens drei aneinander gereiht.

4) 2 Liter einer 12,5 p.C. Milchzucker haltigen Flüssigkeit mit 100 C.C. sorgfältig ausgewaschener Oberhefe.

5) 1½ Liter einer 12,5 p.C. Rohrzucker haltigen Lösung mit 150 C.C. Käse.

6) 20 Liter Molken } zusammen 9,8 p.C. Milch-
2½ Pfd. Milchzucker } zucker enthaltend.
1 „ Käse (14 Tage alt).
2 „ Kreide, in haselnussgrossen Stücken.

Das letztere Gemenge wurde an einem warmen Orte im Laboratorium (15—25°) Ausgang des Winters 1859 hingestellt.

Zur Bestimmung der sich bildenden Milchsäure bediente ich mich einer Kalilösung von welcher 1 C.C. = 0,0295 Grm. Kali ($\frac{1}{20000}$ der Verbindungszahl des Kali). = 0,05625 Grm. Milchsäure.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde vorher zur Entfernung von Kohlensäure aufgekocht.

Zur Ermittlung des Alkoholgehaltes wurde ein Liter (in einigen Fällen ein Bruchtheil dieses Maasses) der gährenden Flüssigkeit der Destillation unterworfen, und im Destillat durch die Steinheil'sche Spindel der Gehalt an Alkohol bestimmt.

Die Abnahme des Zuckergehaltes wurde mit dem Polarisations-Instrumente ermittelt, indem 100 C.C. der gährenden Flüssigkeit mit 10 C.C. Bleiessig versetzt wurden; das Filtrat wurde dann in der 200 Mm. Röhre auf sein Drehungsvermögen untersucht.

Zugleich wurde stets eine gewogene Menge im Wasserbade eingedampft, die Menge des Rückstandes bestimmt, so wie sein Verhalten gegen Alkohol und gegen eine alkalische Kupferoxydlösung.

Das Mikroskop wurde zur Beobachtung der Hefevegetationen benutzt. Herr Geheimrath Mitscherlich hat selbst die Güte gehabt, sich von der Richtigkeit meiner Beobachtungen zu überzeugen.

1) Die am 25. Juli 1858 in einem offenen Topf von Steingut hingestellten 20 Liter Molken waren am 27. Juli mit einer dichten Schicht von *Penicillium glaucum* bedeckt. Die Molken reagirten stark sauer.

Am 29. Juli wurden bereits einzelne elliptische Hefezellen unter dem Mikroskope wahrgenommen.

Einzelne Kohlensäurebläschen stiegen von Zeit zu Zeit auf. Spec. Gew. 1,027. Die Temperatur war bei regnerischem Wetter während zwei Tagen auf dem oben angegebenen Minimum.

Den 3. August. Die Temperatur der umgebenden Luft war wesentlich gestiegen. Spec. Gew. 1,021. Hefegruppen sehr deutlich. Kohlensäureentwickelung war noch unbedeutend. Die Flüssigkeit hat noch ihr ursprüngliches Ansehen: trüb, gelblichweiss, mit oben auf schwimmendem Käse.

Den 7. August Die Flüssigkeit riecht angenehm alkoholisch. Starke Kohlensäureentwickelung. Hefegruppen ausgezeichnet ausgebildet; Vibrionen in Masse. Vom Käse

s solchen ist unter dem Mikroskope nichts mehr wahrnehmen; seine Masse hat einer Pilzvegetation als Boden edient. Diese Vegetation, vorwaltend Hefe, ist es, was h mit dem Namen „Molkenferment“ bezeichnet habe, pec. Gew. 1,017.

Den 10. August. Lebhafte Gasentwickelung. Spec. ew. 1,013. Die Flüssigkeit ist milchweiss und trüber georden. Hefe ausgezeichnet entwickelt.

Den 12. August. Die Gährung ist sehr unbedeutend. pec. Gew. 1,012. Die Flüssigkeit riecht noch angenehm koholisch.

Den 13. August. Spec. Gew. 1,012. Die Gährung hat ufgehört. Die Flüssigkeit klärt sich.

Den 16. August. Spec. Gew. 1,012. Die Flüssigkeit echt bereits nach Essig.

Am 12. August wurde ein Liter der Destillation unterorfen.

Es wurden erhalten

1,6 Volumenproc. = 1,28 Gewichtsproc. Alkohol = ,504 p.C. Milchzucker.

Durch Titriren wurden 0,925 p.C. Milchsäure gefunden.

Die Menge des als Alkohol und Milchsäure wieder rhaltenen Milchzuckers beträgt mithin 3,429 p.C., wodurch ich ein Verlust von 0,371 p.C. Milchzucker ergiebt. Setzt an die in den Molken enthaltenen 3,8 p.C. Michzucker = 100, so beträgt

ie Menge des Milchzuckers, welche in Milchsäure verwandelt worden ist	24,34 p.C.
nd diejenige, welche in Alkohol verwandelt	65,86 „
er Verlust durch Verdunsten und Umänderung des Alkohol in Essigsäure	9,80 „

Demnach erleidet in ungefähr drei Wochen der Milchucker der Molken bei gewöhnlicher Sommertemperatur ne vollkommene Umwandlung.

2) Die in Summa 10,5 p.C. Milchzucker haltigen Molken aren am 15. Juli hingestellt worden.

Den 21. Juli starke Gährung; Hefe unverkennbar.

Den 25. Juli. Die Gährung ist im lebhaftesten Gange. Angenehmer Geruch nach Alkohol. Es wurden 7,5 p.C. Milchzucker als noch vorhanden beobachtet.

Den 3. August. Die Gährung hat bereits etwas nachgelassen. Hefe sehr gut entwickelt; viele Vibrionen.

Den 9. August. Die Gährung hat aufgehört. Die vorher trübe Flüssigkeit fängt an klar zu werden.

Den 12. August. Geruch nach Essig unverkennbar.

Am 10. August wurde die gegohrene Flüssigkeit auf die Milchsäure und Alkoholmenge geprüft.

Es wurden beobachtet

1,10 p.C. Milchsäure	= 1,10	p.C. Milchzucker
0,88 „ Alkohol	= 1,75	„ „
Die Flüssigkeit enthielt:	5,30	„ „
mithin sind Verlust:	2,35	„ „
	10,50	p.C. Milchzucker,

oder setzt man die Menge des zersetzten Milchzuckers = 100, so ergeben sich

21,15 p.C. Milchzucker als Milchsäure.
33,65 „ „ „ Alkohol.
45,20 „ „ „ Verlust.

Den 5. October. Der Fäulnissprocess des Ferments hat den Milchzucker nicht berührt; durch Verdunsten der Flüssigkeit ist der procentische Gehalt auf nahe 6 p.C. gestiegen.

3) Die zu zwei Liter in Wasser gelösten 250 Grm. Milchzucker wurden am 20. Juli mit 100 C.C. Molkenferment hingestellt.

Den 22. Juli. Lebhafte Kohlensäureentwickelung. Geruch nach Alkohol. Hefegruppen von 10—15 Zellen aneinander deutlich wahrnehmbar.

Den 28. Juli. Gährung sehr bedeutend.

Den 3. August. 9,3 p.C. Milchzucker beobachtet. Die Flüssigkeit riecht angenehm weinig.

Den 7. August. Die Gährung lässt nach.

Den 9. August. Gährung sehr schwach. Die Flüssigkeit enthält 0,502 p.C. Milchsäure = 11,14 p.C. von dem bis dahin in Gährung übergegangenen Milchzucker. Die *Flüssigkeit* enthielt noch 8,0 p.C. Milchzucker. Der durch

ındampfen im Wasserbade erhaltene Rückstand wurde it Alkohol ausgekocht. Die alkoholische Flüssigkeit giebt it einer alkalischen Kupferoxydlösung keine Reaction. s war also kein Fruchtzucker gebildet worden.

Den 11. August. Die Gährung hat gänzlich aufgehört.

Den 5. October. Das Ferment ist in Fäulniss übergegangen. Starker Essiggeruch. 7,5 p.C. Milchzucker noch orhanden.

4) 250 Grm. Milchzucker zu 2 Liter in Wasser gelöst vurden mit 100 C.C. gut ausgewaschener Weissbierhefe m 29. Juli hingestellt.

Am 3. August war das Ferment durch anhängende Bläschen von Kohlensäure an die Oberfläche der Flüssigkeit getrieben. Geruch nach Alkohol unverkennbar. Die Hefe hat sich zu ausgezeichneten Gruppen entwickelt.

Den 5. August. Gährung schwach.

Den 7. August. Die Gährung hat aufgehört. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit tritt Schimmelbildung ein. Es ind noch 11,6 p.C. Milchzucker vorhanden. Mithin sind ur 0,9 p.C. (oder die ganze Menge des Milchzuckers = 100 : 7,2 p.C.) in Gährung übergegangen.

Den 11. August. Die Flüssigkeit riecht nach Essig.

Den 5. October. Der Fäulnissprocess der Hefe hat en Milchzucker nicht berührt; der Procentgehalt ist derelbe geblieben.

5) Eine 12,5 p.C. Rohrzucker haltige Lösung mit Käse ersetzt zeigt frisch bereitet

eine Drehung von	+ 16,25°
nach 24 Stunden	+ 8,90°
nach abermals 24 Stunden	+ 3,85°
„ „ 48 „	— 1,65°
„ „ 48 „	— 5,75°

Bereits nach 48 Stunden war lebhafte Gährung eintreten. Hefe gut entwickelt. Milchsäure und Alkohol ldeten sich. Die Gährung hörte auf als 16 p.C. Zucker Milchsäure und 30 p.C. in Alkohol umgeändert worden aren. Unzersetzt blieben 44 p.C. Der Verlust betrug p.C. Das Ferment faulte. Auch der Fruchtzucker erlt sich als solcher in der faulenden Flüssigkeit aufge-

kocht und filtrirt reducirt sie eine alkalische Kupferoxydlösung rasch in der Kälte.

6) In der am 9. Februar hingestellten Milchzuckerflüssigkeit (zusammen 9,8 p.C. Milchzucker enthaltend) zur Darstellung von milchsaurem Kalke war am 12. Februar bereits eine deutliche Kohlensäureentwickelung eingetreten. Einzelne elliptische Hefezellen waren unterm Mikroskope deutlich wahrzunehmen.

Den 16. Februar. Hefezellen zu 5 und mehr an einander zu erkennen. Die Flüssigkeit zeigt einen angenehmen weinigen Geruch. 7,65 p.C. Zucker beobachtet.

Den 20. Februar. Reichliche Gasentwickelung. 4,95 p.C. Zucker beobachtet. Die Flüssigkeit liess sich leicht durch Bleiessig klären und filtriren.

Den 25. Februar. Gasentwickelung sehr lebhaft. Starker Alkoholgeruch. Hefegruppen von 10—12 Zellen reichlich vorhanden.

Den 1. März wurden 2,8 p.C. Zucker als noch vorhanden beobachtet. Die Bestimmung lässt sich leicht ausführen, da die Flüssigkeit noch dünnflüssig ist.

Den. 5. März. Die Flüssigkeit noch dünnflüssig, entwickelt sehr sparsam Kohlensäure.

Den 11. März. Die Bestimmung des Zuckergehaltes macht Schwierigkeit; die Flüssigkeit war nur durch eine Behandlung mit Thierkohle klar zu bekommen. Im Mitscherlich'schen Polarisations-Instrumente waren zwischen 1° und 2° noch Farben wahrnehmbar, also war noch ungefähr 1 p.C. Zucker darin. Glasblasen steigen sehr vereinzelt auf.

Den 22. März. Mit dem Polarisations-Instrumente konnte kein Zucker mehr wahrgenommen werden. Die Kohlensäureentwickelung hatte bereits seit mehreren Tagen gänzlich aufgehört; die Flüssigkeit war ein dünner Brei durch ausgeschiedenen milchsauren Kalk geworden. Der milchsaure Kalk wurde dargestellt. Die mit Kohle behandelte Mutterlauge lenkte die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nicht ab; es war keine Spur Zucker mehr vorhanden. Die Ausbeute an wasserfreiem milchsauren *Kalke* betrug 2,25 Pfd. (einschliesslich der 0,3 Pfd. aus der zur

Trockniss eingedampften Mutterlauge). Die Menge der darin enthaltenen Milchsäure entspricht 1,77 Milchzucker oder 44,25 p.C. von der ganzen Milchzuckermenge, mithin sind 55,75 p.C. als Alkohol verschwunden.

Aus den eben angeführten Versuchen geht hervor:

1) Dass der Milchzucker sehr langsam gährt. Durch seine Unlöslichkeit in Alkohol kann man ihn noch bis zu Ende der Gährung als solchen nachweisen.

2) Dass bei der Temperatur, die bei obigen Versuchen statt gehabt hat, (15—35°) sich neben Milchsäure stets auch Alkohol bildet, und dass die Absättigung der sich erzeugenden Säure die Alkoholbildung nicht hindert, sondern nur verringert.

Der Uebersicht halber folgen die in den einzelnen Versuchen erhaltenen Milchsäuremengen, (die Menge des der Zersetzung unterlegenen Zuckers = 100.)

A. Bei Absättigung der Säure mit
Eisen 25 p.C. Milchsäure.
Bei Absättigung mit kohlensaurem
Kalke (laut 6.) 44,25 p.C. „

B. Beim Nichtabsättigen der Säure in Versuch
1) 24,34 p.C. Milchsäure.
2) 21,15 „ „
3) 11,13 „ „
4) — unbestimmt.
5) 34,79 p.C. Milchsäure.

3) Dass ein bestimmtes Verhältniss zwischen Milchsäure und Alkohol sich nicht heraus stellt; dass aber je verdünnter die Milchzuckerlösung (z. B. Molken), um so leichter und vollständiger die Gährung statt hat, und vorwaltend die Bildung von Alkohol.

4) Dass eine genaue Bestimmung der Alkoholmenge bei dieser Gährung nicht wohl möglich ist, da alle Bedingungen für die Oxydation des Alkohol zu Essigsäure — Temperatur, Verdünnung, stickstoffhaltige Körper — vorhanden sind.

5) Dass aus den Resten Käse, welche sich in den Molken finden, unter allen Verhältnissen sich Hefe bildet,

dass diese aber sehr bald ihren Vegetationsprocess vollendet, und dann keine Wirkung mehr äussert, wie sich das bei den concentrirten Flüssigkeiten deutlich zeigt.

XLII.
Beiträge zur Kenntniss der Eiweisssubstanzen.

Von

A. Froehde,
Oberlehrer in Berlin.

I. Die Oxydationsproducte des Legumins.

Bei der Untersuchung der Oxydationsproducte der eiweissartigen Körper ist man von sehr verschiedenen Gesichtspuncten ausgegangen.

Nachdem Persoz*) durch Destillation des Leims mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure, Blausäure neben Kohlensäure, Ammoniak und einem ölartigen Stoffe erhalten und Marchand**) das Auftreten der Blausäure bestätigt, sowie Ameisensäure und ausserdem unvermuthet Benzoësäure und Bittermandelöl gefunden hatte, wurde diese Untersuchung nochmals von Schlieper***) mit der Absicht unternommen, die Angaben beider Chemiker zu prüfen und gab zur Entdeckung des Valeronitrils und des sogenannten Valeracetonitrils, *dessen Hauptbestandtheil*, wie ich zeigen werde, *Acetonitril ist*, Veranlassung. Später, als gegen die Proteïntheorie Mulder's begründete Zweifel erhoben wurden, untersuchte Guckelberger†) die Zersetzungsproducte des Albumins, Fibrins, Caseïns, sowie

*) *Compt. rend. de l'Acad. XIII, 144.*
**) Dies. Journ. XXXV, 305.
***) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 1 ff.
†) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXIV, 39 ff.

nochmals des Leims unter dem Einfluss von Sauerstoff, um vielleicht durch dieselben ähnlich wie beim Salicin und Amygdalin zu einem klaren Begriffe von der Zusammensetzung und *Ursache* der Verschiedenheiten dieser Substanzen zu gelangen. Es glückte ihm, durch Anwendung von Manganhyperoxyd und Schwefelsäure aus den Blutbildern und dem Leim mehrere Aldehyde und einen Körper zu gewinnen, den er als das problematische Aldehyd der Propionsäure hinstellte.

Keller*) unternahm die Untersuchung der Oxydationsproducte des *Klebers* durch Manganhyperoxyd und Schwefelsäure, um die Identität der eiweissartigen Thier- und Pflanzenstoffe auch in den Zersetzungsproducten durch Oxydation zu bestätigen und fand, dass der gleichen elementaren Zusammensetzung des Klebers und des Fibrins durch eine fast vollständige Gleichheit der Zersetzungsproducte entspräche.

Endlich zeigte Städeler**) veranlasst durch die Versuche von Bechamp***), welcher durch Oxydation von Albumin, Fibrin und Leim durch übermangansaures Kali unter Zusatz von Schwefelsäure Harnstoff gefunden haben wollte, dass hierbei nicht eine Spur Harnstoff, dagegen viel Benzoësäure neben Ameisen- und Essigsäure auftritt. Die angeführten Arbeiten sind weder vollständig noch abgeschlossen; einerseits erstreckt sich die Untersuchung nicht auf die Oxydationsproducte des Legumins und des Pflanzenalbumins, andererseits ermangelt die Entdeckung des Valeracetonitrils durch Schlieper und des Propionaldehyds durch Guckelberger†), — zweier Körper, von denen der erstere in seiner Zusammensetzung, der andere in seinen chemischen Eigenschaften bedeutend von den Verbindungen, denen er eingereiht ist, abweicht, noch der Bestätigung, und ausserdem suchen die Angaben beider Chemiker, dass unter den erkannten Körpern, ein in seiner

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXII, 24.
**) Dies. Journ. LXXII, 251.
***) Ann. d. Chem. u. Pharm. C, 247.
†) Vergl. den Anhang.

Zusammensetzung noch nicht untersuchtes, unbekanntes, nach Zimmtöl riechendes, schweres Oel aufträte, ihre Erledigung.

Hierzu kommt noch ein doppeltes praktisches Interesse.

Wenn unter der Einwirkung des Sauerstoffs auf die Albuminate namentlich auf das Caseïn Benzoësäure in grosser Menge abgeschieden wird, wie diess behauptet wird, so ist die Oxydation des Legumins, desjenigen eiweissartigen Stoffes, der in den Saamen gewisser Pflanzen sich in grösserer Menge angehäuft findet, vielleicht eine ergiebige, *nicht zu kostspielige Quelle* zur Darstellung der Benzoësäure.

Und zweitens führen die Untersuchungen über Fettbildung*) zu dem Schlusse, dass die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Nahrungsmittel nicht nur die Bildung des Muskelgewebes fördern, sondern auch zur Entwickelung des *Fettgewebes* beitragen, so ist die Oxydation, die im Blute mit den Eiweisssubstanzen durch den beim Athmen aufgenommenen Sauerstoff vor sich gehen muss, ohne Zweifel analog der künstlichen Umwandlung der Blutbilder in Fettsäuren durch Zuführung von Sauerstoff und macht die Erscheinung begreiflich, dass flüchtige Fettsäuren in den Excreten (Schweiss etc.) auftreten. Von diesen Gesichtspuncten aus schien mir die Untersuchung der Oxydationsproducte des Legumins nicht überflüssig zu sein.

Die hierzu erforderliche Menge des Legumins wurde

---

*) Boussingault. *Économie rurale.* Uebersetzt von Gräger. Bd. III, p. 298. „Es scheinen alle über das Mästen der Thiere mitgetheilten Thatsachen darin überein zu stimmen, dass den stickstoffhaltigen Nahrungsstoffen die Fähigkeit zukommt, Fett zu bilden.“ — — „Diese Beobachtungen scheinen durch die Leichtigkeit, mit welcher sich die stickstoffhaltigen Stoffe der Nahrungsmittel in Fettsäuren verwandeln, eine noch grössere Bestätigung zu erhalten. So fand Würtz, dass Eiweiss, auf welches in der Wärme Alkalien einwirken, sowie auch in Folge freiwilliger Zersetzung, die Bildung von Buttersäure veranlasst. Als ich diese Versuche wiederholte, erhielt ich in der That *eine flüchtige* Säure, deren *Geruch die grösste Aehnlichkeit mit dem der Buttersäure besass.*“

aus Linsen dargestellt. Da das übliche Verfahren zu zeitraubend und ermüdend ist, so habe ich die Substanz in gepulvertem Zustande angewandt. Man schüttet in lauwarmes Wasser unter fortwährendem Umrühren nach und nach so viel Linsenmehl, dass das Ganze eine nicht zu dicke Flüssigkeit bildet, wirft auf Leinwand und filtrirt unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak. Aus dem Filtrat fällt das Legumin durch verdünnte Essigsäure als weisser schillernder Niederschlag, der sich nach einiger Zeit absetzt. Die darüberstehende gelbe Flüssigkeit lässt sich decantiren und enthält nur noch eine geringe Menge in bräunlichen Flocken niederfallendes Legumin. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit heissem Wasser erschöpft, mit Alkohol gewaschen und zuletzt, um alles Fett zu entfernen mit Aether digerirt. Um das Legumin rein von Alkohol und Aether zu erhalten, muss der Niederschlag wieder gelöst und mit Essigsäure (für diese Untersuchung mit verdünnter Schwefelsäure) gefällt werden. Getrocknet zeigte das so erhaltene Legumin eine gelblichbraune Farbe, war zerbrechlich und von hornartigem Aussehn. Auf diese Weise wurden 10 Pfund Linsenmehl behandelt und ungefähr 2 Pfund getrocknetes, jedoch noch nicht vollständig von Wasser befreites Legumin erhalten.

Das Verhalten desselben gegen Kohlensäure scheint mir noch der Erwähnung werth. Als durch in Ammoniak gelöstes und filtrirtes Legumin ein Strom von Kohlensäure geleitet wurde, so blieb die Lösung zwar anfangs klar, aber nach längerem Hindurchleiten entstand eine Trübung und zuletzt fielen Flocken von Legumin nieder, die sich aber durch Verflüchtigen der Kohlensäure beim Filtriren wieder lösten.

Schwefelsäure und saures chromsaures Kali wandten Persoz und Schlieper in dem versuchsweise gefundenen Verhältniss von 15 : 8 und Guckelberger von 3 : 2 an; offenbar ist das Aequivalent-Verhältniss das zwekmässigste, wenn also alle Schwefelsäure dazu dient, nach dem Freiwerden des Sauerstoffs ein neutrales Salz ($KO, SO_3 + Cr_2O_3 . 3SO_3$) zu bilden, mit andern Worten, wenn die

Menge des angewandten Chromsalzes sich zu der des Schwefelsäurehydrats wie 1 : 1,319 oder 3 : 4 verhält*).

Das Legumin wurde in einer abgewogenen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit der Auflösung des erforderlichen Chromsalzes in 10 Theilen Wasser versetzt und nach und nach destillirt. Sobald die Oxydation aufhörte, was sich durch das Verschwinden des aromatischen Geruchs zu erkennen gab, wurde wieder von neuem Chromsalzlösung zugesetzt. Beim Erhitzen der Mischung fand nur ein schwaches Aufschäumen statt; das Ende der Operation gab sich ebenfalls durch Aufschäumen zu erkennen, ohne dass sich schweflige Säure entwickelte. Der Rückstand der Destillation erstarrte beim Erkalten zu einem Magma und gab in Wasser gelöst, beim Verdunsten sehr schöne Alaunkrystalle. Durch Einwirkung von Kali auf einen Theil des Rückstandes gaben sich nur Spuren von Ammoniak zu erkennen.

Das Destillat reagirte sauer, besass einen Blausäure und Bittermandelöl ähnlichen Geruch und enthielt eine Menge graulich-weisser Flocken, welche darin herumschwammen. Besonders reich daran zeigte sich die Flüssigkeit, welche am Ende der Operation überdestillirte. Blausäure konnte darin in ziemlicher Menge nachgewiesen werden, indem durch Eisenoxydoxydullösung nach der bekannten Weise der charakteristische blaue Niederschlag entstand. Eine Aldehydreaction liess sich weder mit Kalilauge noch mit salpetersaurem Silberoxyd entdecken, nachdem das entstandene Cyansilber abfiltrirt und die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt war.

Zur Entfernung der Blausäure wurde das Destillat mit rothem Quecksilberoxyd geschüttelt und darüber rectificirt, so dass die Blausäure sich mit dem Quecksilberoxyd zu Cyanquecksilber zersetzen musste. Eine unbeträchtliche Menge von *Ameisensäure* gab sich dadurch zu erkennen, dass nicht lange vor dem Sieden eine reichliche Gasentwickelung bemerkbar wurde; die Ameisensäure zersetzte

---

*) Bei 75 procentiger Säure wie 4 : 7 = 8 : 14, was ziemlich mit den obigen Verhältnissen übereinstimmt.

sich und in der Vorlage schieden sich kleine graue Kügelchen ab, die sich herausgenommen vereinigten und Quecksilber waren.

Der erste Theil des Destillats besass den aromatischen, ätherartigen Geruch in höherem Grade als die ursprüngliche Flüssigkeit, war von brennendem Geschmack und wurde besonders aufgefangen. Als der aromatische Geruch des Destillats aufhörte, wurde die Vorlage gewechselt. Die nun übergehende zweite Flüssigkeit reagirte sauer, roch nach den flüchtigen Fettsäuren, es schwammen darin weissliche Flocken herum, deren Menge am Ende der Destillation zunahm; die Oberfläche war mit einer dünnen Oelschicht von stechendem Geruch bedeckt.

Die flüchtigen Säuren.

Dieser zweite Theil des Destillats wurde mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt und auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich eine flockige Substanz abschied, welche auf ein schwerlösliches Natronsalz hindeutete. Bei der Vermischung der syrupsdicken Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schied sich eine beträchtliche Menge eines glänzenden, krystallinischen Körpers ab, der sich durch Filtration von der Flüssigkeit trennen liess. Diese Krystalle lösten sich wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser, ebenso in Alkohol und Aether; die Lösung liess beim Erkalten zahlreiche, feine seidenglänzende, geruch- und farblose, strahlig gruppirte Nadeln fallen. Beim Erhitzen sublimirten die Krystalle und verbreiteten stärker erhitzt weisse, stechende, zum Husten reizende Dämpfe. Diess sind die Eigenschaften der *Benzoësäure*.

0,442 des krystallisirten Silbersalzes lieferten 0,208 Ag = 47,06 p.C.

Benzoësaures Silberoxyd erfordert:

		Gefunden.
Ag	= 47,11	47,06
Säure	= 52,89	—
	100,00	

Die von der Benzoësäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde destillirt, wobei Schwefelsäure und schwefelsaures Natron

zurückblieben, das Destillat mit kohlensaurem Natron neutralisirt, im Wasserbade bis zur Bildung eines Krystallhäutchens abgedampft und der Krystallisation überlassen, um etwa vorhandenes essigsaures Natron zu entfernen. Zuerst setzten sich amorphe, später blumenkohlartige, krystallinische Massen ab, die an der Luft äusserst leicht zerflossen, dagegen gelang es nicht, auf diese Weise charakteristische Krystalle von essigsaurem Natron zu erhalten. Es wurde desshalb die ganze Masse gelöst und filtrirt, wobei auf dem Filtrum eine graue flockige Substanz zurückblieb, deren Menge nicht ausreichte, deutliche Reactionen zu geben. Aber auch diessmal zeigten sich beim Verdunsten keine deutlichen Krystalle, deren Form hätte essigsaures Natron erkennen lassen. Wohl aber bildete sich jene krystallinische blumenkohlartige Masse wieder, die sich deutlich von den übrigen Natronsalzen unterschied und so abgrenzte, dass sie herausgenommen und besonders untersucht werden konnte, während die Mutterlauge beim weitern Verdunsten zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarrte.

Aus der blumenkohlartigen Masse schieden sich durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure ölige Tropfen ab, die anfangs auf der Flüssigkeit schwammen, sich aber später darin wieder lösten und einen starken Geruch nach *Baldrian*- und *Buttersäure* besassen. Das mit Barythydrat genau neutralisirte und von kohlensaurem Baryt befreite Destillat zeigte beim Verdunsten zwei deutlich verschiedene Salze. Zuerst krystallisirten grosse durchsichtige, glänzende, leicht zerreibliche rhombische Blättchen, die durch Umkrystallisiren von der Mutterlauge befreit wurden.

$$0{,}402 \text{ gaben } = 0{,}279 \text{ BaO.SO}_3$$
$$= 0{,}1838 \text{ BaO}$$
$$= 45{,}72 \text{ p.C.},$$

dem Barytgehalt des *valeriansauren* Baryts (45,16 p.C.) nahezu entsprechend.

In der Mutterlauge bildeten sich Krystalle eines zweiten Barytsalzes, die anfangs noch mit valeriansaurem Baryt gemengt waren. Die zuletzt erhaltenen Krystalle, durch *Umkrystallisiren* vollkommen gereinigt, bildeten abgeplat-

;e durchsichtige Prismen von der Form des buttersau-
n Baryts und gaben mit schwefelsaurem Silberoxyd ei-
n weissen fettglänzenden Niederschlag, der sich schwer
ste und durch heisses Wasser von schwefelsaurem Baryt
trennt wurde.

0,195 lieferten 0,108 Ag = 55,33. p.C.

Diess entspricht der Zusammensetzung des buttersau-
n Silberoxyds, welches enthält:

		Gefunden.
Ag	= 55,38	55,33
Säure	= 44,62	—
	100,00	

Die übrigen Natronsalze, aus denen das valeriansaure
d buttersaure Natron entfernt waren, wurden zur Trock-
ıs abgedampft und in einem cylindrischen Gefäss mit
rdünnter Schwefelsäure versetzt, um noch vorhandene
ıwerlösliche Säuren zu entfernen; es schieden sich wie-
r glänzende Krystalle von *Benzoësäure* ab, deren Fällung
ıo bei der ersten Abscheidung nicht ganz gelungen war.
.ch Entfernung der Benzoësäure durch Filtration wurde
s Filtrat destillirt, wobei die Schwefelsäure zurückblieb,
t kohlensaurem Natron gesättigt und zur Syrupsconsi-
ınz abgedampft. Nachdem sich einige Krystalle von
hlensaurem Natron abgesetzt hatten, krystallisirte in
hiefen rhombischen Säulen eine reichliche Menge eines
lzes, welches alle Eigenschaften des *essigsauren* Natrons
sass. Die Krystalle hatten nämlich einen salzig bitter-
ssen Geschmack, schmolzen bei 100° in ihrem Krystall-
ısser und verloren dasselbe vollständig.

0,765 des umkrystallisirten Salzes verloren bei 100°
306 an Gewicht = 40,0 p.C. und lieferten 0,292 $NaO.CO_2$
22,35 p.C. NaO.

0,745 verloren 0,297 an Gewicht = 39,87 p.C.

0,486 des entwässerten Salzes gaben 0,423 NaO, SO_3
37,78 p.C. NaO.

$NaO.C_4H_3O_3 + 6HO$ enthält:

		Gefunden. I.	Gefunden. II.
Wasser	39,61	40,00	39,87
NaO	22,90	22,35	—
Säure	37,49	—	—
	100,00		

Wasserfreies essigsaures Natron enthält:

		Gefunden.
Natron	37,75	37,78
Essigsäure	62,25	—
	100,00	

Die Mutterlauge liess sich durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in einem cylindrischen Standglase in zwei Schichten scheiden, in eine ölige, welche die schwer löslichen Säuren enthielt und in eine wässrige, stark sauer riechende schwerere Schicht, auf der die ölige schwamm. Die letztere Flüssigkeit, von den ölartigen Säuren durch eine Pipette vorsichtig befreit, vom Geruch der Essigsäure, die ausser dieser nur noch Propionsäure enthalten konnte, wurde durch Destillation von der Schwefelsäure befreit, das Destillat in drei gleiche Theile getheilt, ein Theil genau mit kohlensaurem Natron neutralisirt und die flüchtigere Säure abdestillirt.

Das Natronsalz, welches in der Retorte zurückgeblieben war, gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen krystallinischen Niederschlag, der durch die Analyse sich als essigsaures Silberoxyd zu erkennen gab.

0,1525 lieferten = 0,0980 Ag = 64,26 p.C., während es nach der Rechnung 64,65 p.C. sein müssen.

Das Destillat besass einen sauren, eigenthümlich stechenden Geruch und hinterliess zur Hälfte gesättigt beim Abdestilliren einen Rückstand, der in das Silbersalz verwandelt, 61,70 p.C. Ag lieferte (0,329 = 0,204 Ag), also ein Gemisch von essigsaurem Silberoxyd und dem Silbersalz einer Säure von höherem Atomgewicht (*Propionsäure*) war. Um diese bestimmt nachzuweisen, wurde das Destillat durch Ammoniak genau neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der Niederschlag schwärzte sich im Lichte, schmolz schon bei gelindem Erhitzen und zersetzte sich unter Verbreitung saurer Dämpfe ganz geräuschlos. Er löste sich in heissem Wasser nicht ganz, hinterliess einen Rückstand von zersetztem Salze; aus der Lösung setzten sich beim Erkalten und Verdunsten über Schwefelsäure eigenthümliche krystallinische Warzen ab;

die mit keinem der bisher erhaltenen Silbersalze Aehnlichkeit zeigten.

Bei der Verbrennung in Sauerstoff gaben:

0,2505 = 0,1826 CO_2 = 19,87 p.C.
= 0,0707 HO = 3,13 „
= 0,2975 Ag = 59,37 „

Propionsaures Silberoxyd enthält:

C	19,88
H	2,76
AgO	59,06
O	17,70
	100,00

Die ölige Substanz liess mit Wasser versetzt, um die Schwefelsäure zu entfernen, noch wenige glänzende krystallinische Flocken fallen, welche zu Boden sanken und Benzoësäure waren.

0,1053 gaben beim Verbrennen 0,1495 Ag = 47,01 p.C.; die Rechnung verlangt für benzoësaures Silberoxyd 47,11 Ag.

Aus der zurückbleibenden öligen Fettsäure, die den starken, widrig stechenden, schweissähnlichen, von dem der Baldrian- und Buttersäure gänzlich verschiedenen Geruch der Capronsäure hatte, konnten durch Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd nach vorher gegangener Neutralisation mit Ammoniak selbst beim mehrmaligen Auflösen des Niederschlags keine Krystalle erhalten werden.

0,2389 Grm. des Niederschlags gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

0,292 CO_2 = C 33,33 p.C.
0,116 HO = H 5,39 „

0,2106 lieferten 0,101 Ag = 47,99 p.C.

Die Rechnung ergiebt in 100 Th. für

	capronս. Silberoxyd.	capryls. Silberoxyd.
C	32,29	38,25
H	4,93	5,97
O	14,35	12,75
Ag	48,43	43,03
	100,00	100,00

Die Analyse zeigt also *Capronsäure* an, die mit einer Säure von höherem Atomgewicht, Caprylsäure, wie sich aus nachfolgender Untersuchung ergiebt, vermengt war und die Oelschicht, die auf dem rectificirten Destillate be-

merkt wurde, rührte demnach von dieser in Wasser schwer löslichen Säure her.

Bei der Rectification des ursprünglichen Destillats über Quecksilberoxyd blieb ein graugelblicher Rückstand eines Quecksilbersalzes zurück, der gelinde erwärmt einen eigenthümlichen, an feuchte Pilze erinnernden Geruch entwickelte. Da derselbe durch Schlämmen nicht ganz rein von unzersetzt gebliebenem Quecksilberoxyd erhalten werden konnte, auch eine geringe Verunreinigung durch Chromoxyd und Schwefelsäure zeigte und überdiess die Quecksilberverbindungen der schwerflüchtigen Fettsäuren nicht hinlänglich bekannt sind, so liess sich aus den Analysen kein sicherer Schluss auf die Natur des organischen Körpers machen, der in die Verbindung mit Quecksilberoxydoxydul eingegangen war. Es blieb daher nichts weiter übrig, als aus der noch vorhandenen Substanz mit verdünnter Schwefelsäure die Säure abzudestilliren. Beim Erhitzen bildete sich auf dem Gemisch eine dünne Oelschicht, die überging und in der Vorlage zu einer flockigen Masse erstarrte, die schon desshalb keine Benzoësäure sein konnte, weil sie auf dem Destillat schwamm. Die angeführten Eigenschaften sprechen für *Caprylsäure*, leider ging die geringe Menge derselben für die Elementaranalyse verloren. Es ist daher wahrscheinlich, dass ein Theil der flockigen Substanz, die im Destillat herumschwamm, Caprylsäure und das zuerst beim Abdampfen niederfallende Natronsalz caprylsaures Natron war.

Von Säuren wurden also erhalten aus der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$: *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Propionsäure*, *Buttersäure*, *Valeriansäure*, *Capronsäure* und *Caprylsäure* (?); aus der Reihe $C_nH_{n-8}O_4$ *Benzoësäure* *); die Cyanwasserstoffsäure gehört einer dritten Reihe an, den Nitrilen.

Die Menge der Benzoësäure betrug auf die angewandten 480 Grm., trocknes Legumin 1,75 Grm., jedoch

*) Auf diese Weise erhält man sehr reine Säure. Wollte man auf diesem Wege Benzoësäure gewinnen, so liessen sich die Nebenproducte (Buttersäure z. B. zur Fabrikation von Butteräther *vortheilhaft benutzen*.

dürfte ihre Menge bis auf 2 Grm. steigen, da Verluste nicht zu vermeiden waren; diess giebt in 1000 Theilen 3,7 bis 4,0 Theile.

Anhang.

Ueber den von Guckelberger als das problematische Aldehyd der Propionsäure beschriebenen Körper.

Der als das Aldehyd der Propionsäure hingestellte Körper von der Formel, $C_6H_6O_2$, zeigt in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften so bedeutende Abweichungen von den Aldehyden, dass es höchst gewagt erscheint, ihn diesen einzureihen. Er scheint *Acetal* zu sein. Wenigstens sind seine Eigenschaften und selbst seine Zusammensetzung dieser Annahme nicht gerade entgegen, wie aus folgender vergleichender Zusammenstellung beider Körper hervorgeht.

Acetal, $O_{12}H_{14}O_4 = 2C_4H_5O . C_4H_4O_2$, farblose, *ätherartige* Flüssigkeit von eigenthümlichen *angenehmen Geruch*, hat bei 22° C. das specifische Gewicht 0,821.

Dampfdichte 4,14 (von 4,07 bis 4,24), in *Wasser* ziemlich leicht löslich, mit *Alkohol* und *Aether in allen Verhältnissen mischbar*, wird durch Chlorcalcium aus der wässerigen Lösung abgeschieden, wird durch Kalihydrat und Kalilauge unter Luftabschluss *nicht verändert*.

Problematisches Propionsäurealdehyd, $C_6H_6O_2$, wasserhelle Flüssigkeit von *angenehmen ätherartigem Geruch*, hat bei 15° C. das specifische Gewicht von 0,79.

Dampfdichte für die Formel, $C_6H_6O_2$, 2,11, also für die doppelte Formel: $C_{12}H_{12}O_4$, 4,22, mischt sich mit *Wasser*, *Alkohol* und *Aether in allen Verhältnissen*, lässt sich durch Chlorcalcium entwässern.

Kalilauge bewirkt *keine* sichtlich wahrnehmbare *Veränderung*.

Acetal. Eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, wirkt selbst beim Erwärmen *nicht* zersetzend darauf ein. Bei Berührung mit Platinschwarz geht es *bald* in Aldehyd und zuletzt in Essigsäure über.

Berechnete Zusammensetzung in 100 Theilen.

C_{12}	72	61,02
C_{14}	14	11,86
O_4	32	27,12
	118	100,00

Problematisches Aldehyd der Propionsäure, es reducirt salpetersaures Silberoxyd *nicht*.

In Berührung mit Platinschwarz geht es *ziemlich rasch* in eine Säure über.

Für die Formel, $C_6H_6O_2$,

		in 100 Theilen.
C_6	36	62,07
H_6	6	10,34
O_2	16	27,59
	58	

Gefunden von

	Guckelberger*).				Keller**).	
	1.	2.	3.	4.	I.	II.
C	61,96	61,84	62,03	62,33	59,00	58,81
H	10,42	10,37	10,48	10,79	10,30	10,01
O	27,62	27,79	27,29	26,88	—	—

Man sieht, wie sehr Eigenschaften und Zusammensetzung des Acetals und des von Guckelberger als Aldehyd der Metacetonsäure beschriebenen Körpers übereinstimmen, wie es nur immer für einen Körper sein kann, der, wie aus seiner Darstellung hervorgeht, mit Acetaldehyd und Buttersäurealdehyd verunreinigt sein muss. Diess zeigt namentlich der Siedepunct, der bei der Rectification von 50—70° stieg, und dann die Analysen, indem Keller die oben angeführte, etwas abweichende Zusammensetzung fand. Das Auftreten des Acetals unter den Oxydationsproducten der Eiweisssubstanzen durch Manganhyperoxyd wäre leicht erklärlich, da ja Aldehyd und Essigsäure sich dabei in verhältnissmässig grosser Menge auffinden lassen.

Das Propionsäurealdehyd wäre demnach noch immer nicht bekannt.

*) u. **) a. a. O.

(Fortsetzung folgt.)

XLIII.
Ueber die organischen Phosphorbasen.

Das lebhafte Interesse, welches diese Verbindungen gleich anfangs erregt haben und täglich mehr und mehr in Anspruch nehmen, macht es wünschenswerth, etwas genauere Kenntniss von ihrer Darstellungsweise und ihren Eigenschaften zu nehmen, als es bisher in den aphoristischen Mittheilungen unseres Journals geschehen ist. Wir stellen daher das darauf Bezügliche hier zusammen und dürfen dann bei spätern weiteren Mittheilungen wegen grösserer Kürze keinen Vorwurf erwarten.

Es sind wesentlich die verdienstvollen Untersuchungen Cahours' und A. W. Hofmann's, welche auf diesem Felde Licht verbreitet haben, denn die ersten Mittheilungen P. Thenard's (*Compt. rend. XXI*, 144 daraus Berzel. Jahresber. XXVI, 598 und *Compt. rend. XXV*, 892) lenkten nur eben die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese Gattung ungewöhnlicher Verbindungen. Die erste ausführliche Darlegung der Resultate ihrer Forschungen haben Cahours und Hofmann in den Philos. Transact. f. 1857. p. 575 und Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 1 gegeben; daraus entnehmen wir den hauptsächlichsten Theil unserer Uebersicht.

Thenard's Versuche über die Einwirkung des Chlormethyls auf Phosphorcalcium hatten zur Kenntniss von höchst merkwürdigen Körpern geführt, die er als Vereinigungen der drei kurz zuvor von ihm entdeckten Phosphorwasserstoffe mit Methylen ansah, nämlich $P_2H + C_2H_2 = C_2H_3P_2$; $PH_2 + 2.C_2H_2 = C_4H_6P$ und $PH_3 + 3.C_2H_2 = C_6H_9P$. Von diesen Verbindungen war die erste gelb, geschmack- und geruchlos und trat als Zersetzungsproduct der zweiten bei fortgesetzter Behandlung mit Chlorwasserstoffgas auf. Die zweite trat als farblose, stinkende, selbstentzündliche Flüssigkeit von 250° Siedepunct auf, die bei langsamer Sauerstoffaufnahme in eine krystallinische Säure überging, mit Chlorwasserstoff anfangs eine krystallisirbare, dann eine saure Verbindung bildete und zuletzt

sich spaltete in die erste und das salzsaure Salz der letzten Verbindung. Diese ist eine starke Basis C_6H_9P, welche durch Oxydation in eine Säure übergeht. Die gleiche Säure erhält man auch aus der salzsauren Verbindung von C_4H_6P, wenn diese in Wasser erwärmt wird. Dabei entsteht zugleich ein neuer gasförmiger Körper von der Zusammensetzung C_2H_5P, welcher mit Chlorwasserstoff eine krystallisirbare durch Wasser leicht zersetzbare Verbindung und mit Sauerstoff eine sehr saure Flüssigkeit bildet. — Die damalige Unbekanntschaft mit den kurze Zeit darauf durch Würtz entdeckten Ammoniakbasen liess die Bedeutsamkeit der Thenard'schen Phosphorverbindungen noch nicht in ihrem wahren Lichte erscheinen. Dieses hat sich erst verbreitet, seit Cahours und Hofmann die Untersuchungen Thenard's auf diesem Gebiet wieder aufnahmen und weiter ausbreiteten.

Das Ergebniss dieser letzten hat nun in der That den Parallelismus der Phosphorbasen mit den Stickstoffbasen (Ammoniak- und Ammoniumbasen), den man nach Würtz's Entdeckungen des Aethylamins u. s. w. erwarten durfte, ausser Zweifel gesetzt, es hat aber auch noch eine andere bemerkenswerthe Eigenschaft jener Phosphorverbindungen enthüllt, nämlich mit 2 Atomen Sauerstoff, Chlor und Schwefel sich zu verbinden und dadurch sich den Arsen- und Antimonbasen an die Seite zu stellen, von welchen letztern zur Zeit keine dem Ammonium-Glied des Stickstoffs entsprechenden Verbindungen bekannt waren, während wiederum den Aminverbindungen die Oxydationsfähigkeit u. s. w. fehlte. Rücksichtlich dieser Eigenschaft bilden daher die organischen Phosphorbasen ein Mittelglied zwischen den Amin- und Ammoniumbasen einerseits und den Arsen- und Antimonbasen andererseits.

Die Methode, mittelst deren Thenard seine ersten Resultate in Bezug auf die Darstellung jener Phosphorbasen gewann, haben Cahours und Hofmann verlassen müssen wegen der unübersteiglichen Hindernisse für die Reindarstellung der Substanzen, abgerechnet die Gefahren der dabei vorkommenden Explosionen. Sie fanden dagegen

ein treffliches Material im Phosphorchlorür, welches sie auf die Verbindungen des Zinks mit den Alkolradicalen (Zinkmethyl und Zinkäthyl) einwirken liessen. Um diese Operation ausführen zu können, musste die Arbeit unter Abschluss der Luft, in einem Apparat geschehen, der zuvor mit getrockneter Kohlensäure gefüllt war (die Verf. haben eine Zeichnung davon gegeben und wir verweisen auf diese). Der Apparat bestand im Wesentlichen aus tubulirter Retorte, eben solcher Vorlage und an dieser angeknüpft war eine mit Phosphorchlorür halb gefüllte Knieröhre, die als Absorptionsgefäss für etwa mit übergerissene Dämpfe der Zinkverbindung diente und gewissermassen das Sicherheitsventil bildete. Im Tubulus der Retorte befand sich der durch einen Hahn verschliessbare Tropfapparat, aus welchem das Phosphorchlorür tropfenweis in die ätherische Lösung der Zinkverbindung fallen gelassen wurde.

Die Einwirkung, die anfangs sehr heftig ist und darum unter starker Abkühlung von Retorte und Vorlage vor sich gehen muss, mässigt sich allmählich. Das Product davon sind zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die obere dünnflüssige eine Lösung von Phosphorchlorür in Aether, die untere trübe und dickflüssige gelbe eine Verbindung der Phosphorbase mit Chlorzink ist. Man entfernt erstere und wendet sie zu neuen Darstellungen an und destillirt letztere mit Kalihydrat im Wasserstoffstrom.

Die Aethylphosphorverbindungen.

I. Die Aminbase, *Triäthylphosphin*, $C_{12}H_{15}P = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} P$.

Diese ist farblos, durchsichtig, leicht beweglich und von 0,812 spec. Gew. bei 15,5°, völlig unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löslich. Ihr Geruch ist durchdringend und betäubend, im verdünnten Zustande angenehm wie der von Hyazinthen. Siedepunct 127,5° bei 0,744 Mm. Barom. Die frisch bereitete Flüssigkeit ist, obwohl basischer Natur, doch ohne alkalische Reaction und wenn sie nur eine kurze Zeit mit der Luft in

Berührung war, reagirt sie sauer. Die Affinität derselben zu Sauerstoff, Chlor, Jod und Brom ist so gross, dass unter gewissen Umständen Entzündung eintritt, nur etwas weniger stark ist sie zu Schwefel und Selen. Die Verbindung mit Säuren geht zwar langsam, aber unter beträchtlicher Wärmeentwickelung vor sich und die meisten Salze, wie das jod-, chlor-, bromwasserstoffsaure, schwefel- und salpetersaure, krystallisiren, sind jedoch sehr löslich und zerfliesslich.

Das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid ein in Alkohol und Aether unlösliches, in kaltem Wasser schwer lösliches Doppelsalz, welches im Wasserbade unter Zersetzung schmilzt und aus $C_{12}H_{15}PHCl + PtCl_2$ besteht. Bei Gelegenheit der Analyse dieser Verbindung machten die Verf. die Beobachtung, dass das Platin durch Glühen ohne Zusatz von überschüssigem kohlensauren Natron in beträchtlicher Menge von den Phosphordämpfen mit weggeführt wird.

Dass das Triäthylphosphin in der That eine Aminbase des Phosphors ist wie das Triäthylamin die des Stickstoffs, zeigt namentlich ihre Ueberführbarkeit in die den Ammoniumbasen entsprechenden Verbindungen, welche weiter unten Erwähnung finden.

a) *Triäthylphosphinsulfid* bildet sich am besten, wenn Schwefel in die ätherische Lösung der Base eingetragen wird, aber auch wenn die Base mit Zinnober destillirt oder wenn Schwefel in die Base eingetragen wird, im letzten Fall unter solcher Wärmeentwicklung, dass der Schwefel schmelzend auf der Oberfläche rotirt. Aus wässeriger Lösung krystallisirt die Verbindung am schönsten, oft in Krystallen von 5—6 Zoll Länge. Die Krystalle schmelzen bei 94°, erstarren bei 88° und verflüchtigen sich bei 100° und mit Wasserdämpfen reichlich. Sie lösen sich nur wenig in kaltem, reichlich in heissem Wasser, noch mehr in Alkohol und Aether und in jedem Verhältniss in Schwefelkohlenstoff.

In Säuren löst sich das Sulfid, ohne anscheinend Verbindungen einzugehen, leichter aber in Wasser, concentrirte Salpetersäure aber zersetzt es.

Die Zusammensetzung ist $C_{12}H_{15}PS_2$.

In alkoholischer Lösung wird das Triäthylphosphinsulfid durch essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxyd zerlegt, indem die der Schwefelverbindung correspondirende Sauerstoffverbindung

b) *Triäthylphosphinoxyd* $C_{12}H_{15}PO_2$ entsteht, welche, wenn man die Zerlegung mittelst eines der vorher genannten Salze vornahm, aus der Lösung durch Zusatz eines Alkalis in Gestalt von Oeltropfen zu fällen ist. Dieses Oxyd bildet sich auch, wie später angeführt werden wird, durch Spaltung des Phosphäthyliumoxyds, durch directe Oxydation des Triäthylphosphins an der Luft oder vermittelst mässig concentrirter Salpetersäure und durch Erwärmen des Triäthylphosphins mit Quecksilberoxyd oder Silberoxyd.

Dieses Oxyd setzt sich bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure im Halse der Retorte in Krystallen ab, indess wird ein grosser Theil dabei zersetzt; in der Regel erhält man es nur als Oel, denn die Krystalle zerfliessen augenblicklich und sind dann nicht gut wieder völlig zu entwässern. Da auch keine krystallisirbaren Verbindungen des Triäthylphosphinoxyds darzustellen waren, so liess sich die stöchiometrische Zusammensetzung desselben durch Analyse nicht direct feststellen. Die oben aufgestellte Formel aber unterliegt wohl keinem Zweifel wegen ihrer Entstehung aus den gut charakterisirten correspondirenden Schwefel- und Selenverbindungen.

c) *Triäthylphosphinselenid*, $C_{12}H_{15}PSe_2$, bildet sich auf analoge Art wie das Sulfid und krystallisirt leicht aus Wasser. Die Krystalle schmelzen bei 112°, verflüchtigen sich leicht und röthen sich an der Luft. Die wässerige Lösung derselben zersetzt sich ebenfalls theilweis an der Luft und sehr leicht die alkoholische Lösung durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd.

d) Das *Chlorid*, *Bromid* und *Jodid* des Triäthylphosphins entstehen leicht durch Behandlung des Oxyds mit den entsprechenden Wasserstoffsäuren, oder des Triäthylphosphins in alkoholischer oder wässeriger Lösung mit den betreffenden Haloiden. Es ist aber schwierig ein reines

Product zu erhalten. Die Verbindungen sind flüssig und erstarren allmählich im Exsiccator. Bei 100° schmelzen die Krystalle und beginnen flüchtig zu werden, obwohl ihr Siedepunct sehr hoch liegt.

II. Die Ammoniumbasen des Triäthylphosphins.

1) Das *Phosphäthyliumoxyd* $C_{16}H_{20}PO = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} PO$ bildet sich aus der sogleich zu erwähnenden Jodverbindung mittelst Silberoxyd auf die bekannte Art wie man das Teträthylammoniumoxyd erhält. Die wässerige stark alkalische Lösung, welche etwas Silberoxyd enthält, verliert dieses beim Verdampfen über Schwefelsäure und trocknet zu einer krystallinischen äusserst zerfliesslichen Masse ein, die begierig Kohlensäure anzieht. Sie verhält sich wie Kalilauge gegen die Salze der Metalloxyde, löst jedoch Zinkoxyd und Thonerde nicht so leicht auf wie diese.

a) Die Salze mit Schwefel- Salpeter- und Salzsäure sind krystallisirbar, zerfliesslich, leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich.

b) Das chlorwasserstoffsaure Salz giebt mit *Platinchlorid* ein orangegelbes in Alkohol und Aether unlösliches, in kochendem Wasser ohne Zersetzung lösliches Doppelsalz, welches aus $C_{16}H_{20}PCl + PtCl_2$ besteht.

c) Das entsprechende *Goldchloriddoppelsalz* $C_{16}H_{20}PCl + AuCl_3$, schiesst aus siedendem Wasser in goldglänzenden Nadeln an.

d) Das *Phosphäthyliumjodür*, $C_{16}H_{20}PJ$, bildet sich unter heftigem Aufwallen beim Vermischen von Jodäthyl mit Triäthylphosphin, indem die Masse krystallinisch erstarrt. Es ist sehr leicht in Wasser, weniger in Weingeist, gar nicht in Aether löslich. Gut krystallisirt erhält man es aus alkoholischer Lösung, die so lange mit Aether versetzt wird, als sich der dabei entstandene Niederschlag in der Wärme wieder löst.

e) Wird frisch bereitetes Phosphäthyliumoxyd destillirt, so entweicht anfangs Wasser, dann ein brennbarer gasförmiger Kohlenwasserstoff, bei 100° und darüber geht

ein dickflüssiges Liquidum über und bei 240° ist der Siedepunct constant; was nun destillirt, erstarrt im Retortenhals krystallinisch. Diese Krystalle sind wasserfreies und die dicke Flüssigkeit wasserhaltiges Triäthylphosphinoxyd. Der brennbare Kohlenwasserstoff wird nicht von Bromwasser absorbirt und gleicht in seinen Eigenschaften dem Aethylwasserstoff. Diess angenommen, so würde sich die Zersetzung des Phosphäthyliumoxyds mit Wasser so erklären lassen $C_{16}H_{20}PO + \dot{H} = C_{12}H_{15}PO_2$ und C_4H_6. Diese Zersetzung tritt jedoch nicht ein, wenn das zu destillirende Phosphäthyliumoxyd vorher eine beträchtliche Menge Kohlensäure angezogen hatte; in diesem Falle erhält man Triäthylphosphin und eine aromatische brennbare Flüssigkeit, welche wahrscheinlich kohlensaures Aethyloxyd ist.

2) Das *Phosphomethyltriäthyliumoxyd* ist eine alkalische Flüssigkeit, die auf bekannte Weise aus dem Jodür erhalten werden kann und dieses bildet sich aus Jodmethyl und Triäthylphosphin auf analoge Art wie das Phosphäthyliumjodür.

a) Das *Phosphomethyltriäthyliumjodür* $C_{14}H_{18}PJ = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} PJ$ gleicht der Aethyliumverbindung und krystallisirt aus der mit Aether versetzten Lösung.

b) Die Base giebt mit Salzsäure und Platinchlorid ein Doppelsalz in schönen Octaëdern $C_{14}H_{18}PCl + PtCl_2$.

3) Das *Phosphamyltriäthyliumjodür* scheidet sich aus Aether-Alkohol in guten Krystallen $C_{22}H_{26}PJ$ aus.

a) Das *Phosphamyltriäthyliumoxyd* hat die Eigenschaften der in diese Classe gehörenden Basen, sie bildet ebenfalls mit Platinchlorid eine schön krystallisirte Verbindung $C_{22}H_{26}PCl + PtCl_2$.

b) Wenn das Phosphamyltriäthyliumoxyd destillirt wird, so entweicht ein wenig brennbares Gas und eine bei 280° siedende Flüssigkeit. Diese letztere ist wahrscheinlich Diäthylamylphosphinoxyd $(C_4H_5)_2C_{10}H_{11}PO_2$ und die Zerlegung erkärt sich dann ähnlich der des Amyl-

triäthylammoniumoxyds $((C_4H_5)_3C_{10}H_{11}NO = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} N,\dot{H}$ und C_4H_4) folgendermassen: $(C_4H_5)_3C_{10}H_{11}PO + \dot{H} = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} PO_2$ und C_4H_6.

Die Versuche müssen übrigens diese Muthmassung erst bestätigen.

Die Methylphosphorverbindungen.

I. Die Aminbase *Trimethylphosphin* $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} P$.

Die Darstellungsweise dieser Base ist wie die der Aethylbase, nur sind hier die grössten Vorsichtsmassregeln rücksichtlich der langsamen Mischung und des völligen Luftabschlusses nöthig, so wie starke Kühlung bei der Destillation der frei gemachten Base.

Das Trimethylphosphin ist farblos, leicht beweglich, stark lichtbrechend, leichter als Wasser und unlöslich darin, hat einen unbeschreiblichen Geruch und 40—42° Siedepunct. Es raucht an der Luft und entzündet sich leicht. Gegen die Haloide, Schwefel und Selen verhält es sich wie die Aethylbase.

Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Platinchlorid einen orangegelben undeutlich krystallisirten Niederschlag, der sich bei 100° zersetzt und über Schwefelsäure getrocknet aus $C_6H_9PHCl + PtCl_2$ besteht.

a) *Trimethylphosphinoxyd* entsteht auf dieselben Weisen wie die entsprechende Aethylverbindung. Durch Zutritt eines langsamen Stromes trockner Luft bildet sich eine reichliche Menge von Krystallen der Verbindung $(C_2H_3)_3PO_2$, die sehr leicht zerfliessen.

b) Die *Schwefel- und Selenverbindung* $C_6H_9PS_2$ und $C_6H_9PSe_2$ gleichen den correspondirenden Aethylverbindungen ausnehmend, nur sind sie löslicher und flüchtiger.

Die Schwefelverbindung, welche dicke vierseitige Prismen bildet, schmilzt bei 105°, die Selenverbindung, die sich an der Luft schwärzt, bei 84°.

II. Die Ammoniumbasen des Trimethylphosphins.

1) Das *Phosphomethyliumoxyd* $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} PO$, dargestellt durch Zersetzung des nachher zu erwähnenden Jodürs ist eine ätzende Flüssigkeit, die mit Salzsäure und Platinchlorid ein schönes Doppelsalz in Octaëdern liefert $(C_2H_3)_4PCl + PtCl_2$, welches in Alkohol und Aether unlöslich ist. Ein Doppelsalz mit Goldchlorid ist dem der Aethylbase ähnlich und besteht aus $(C_2H_3)_4PCl + AuCl_3$ bei 100° getrocknet. Durch Destillation zerlegt sich die Base in Trimethylphosphinoxyd und Sumpfgas.

Das *Phosphomethyliumjodür*, aus ätherischer Lösung von Trimethylphosphin und Jodmethyl dargestellt, lässt sich aus Alkohol in schönen silberglänzenden Krystallen $(C_2H_3)_4PJ$ gewinnen, die sich an der Luft röthen.

2) *Phosphäthyltrimethyliumjodür* entsteht leicht aus der Aminbase und Jodäthyl. Es krystallisirt sehr schön aus Alkohol $C_{10}H_{14}PJ = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} PJ$.

Mit Silberoxyd giebt es die ätzende Lösung der Base $C_{10}H_{14}PO$, welche mit Salzsäure und Platinchlorid gut ausgebildete Octaëder $(C_2H_3)_3C_4H_5PCl + PtCl_2$ liefert, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen.

3) *Phosphamyltrimethyliumjodür* bildet sich langsam aus ätherischer Lösung und ist ungemein löslich in Wasser, kann auch nur schwer aus absolutem Alkohol in Nadeln erhalten werden $C_{16}H_{20}PJ$. — Die daraus mittelst Silberoxyd erhaltene Base liefert tief orangegelbe kugelig gruppirte Nadeln eines in Wasser leicht löslichen Platinsalzes $C_{16}H_{20}PCl + PtCl_2$.

Die weiteren Untersuchungen über das Verhalten des Triäthylphosphins gegen andere Körper haben Hofmann (Philos. Magaz. (4) XVII, No. 112. p. 133) bemerkenswerthe Ergebnisse geliefert.

Einwirkung des Aethylenbromids auf Triäthylphosphin.

Wenn inmitten einer grossen Menge wasserfreien Aethers die Phosphorbase und Zweifach-Bromäthylen auf einander wirken, so scheiden sich feste Bromide aus, von denen eines durch mehrmaliges Auflösen des Gemenges in absolutem Alkohol und Fällen durch Aether rein erhalten wird.

Dieses ist eine krystallinische Masse, sehr leicht in Aether und absolutem Alkohol löslich, aber unlöslich in wasserfreiem Aether. Die Zusammensetzung desselben ist $C_{16}H_{19}PBr_2$, also durch die directe Vereinigung gleicher Aequivalente des Bromids und der Phosphorbase entstanden. Das darin enthaltene Brom wird durch Silbersalze selbst bei fortgesetztem Kochen nur zur Hälfte, durch Digestion mit Silberoxyd dagegen vollständig eliminirt.

Wenn nach Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd, Filtriren und Zusatz von Salzsäure zum Filtrat das chlorwasserstoffsaure Salz gewonnen ist, so erhält man aus diesem durch Platinchlorid ein schönes orangegelbes Doppelsalz $C_{16}H_{19}BrPCl + PtCl_2$, welches beim Erkalten in prächtigen Nadeln krystallisirt. Ein entsprechendes Goldsalz $C_{16}H_{19}BrPCl + AuCl_3$ krystallisirt in kleinen Schuppen und ist schwer löslich.

Wird alles Brom aus dem Bromid durch Silberoxyd entfernt, so erhält man eine starke alkalische Flüssigkeit, deren salzsaures Salz mit Platinchlorid eine leicht lösliche in Octaëdern krystallisirende orangegelbe Verbindung $C_{16}H_{18}PCl + PtCl_2$ bildet. Das entsprechende Goldsalz fällt krystallinisch zu Boden $C_{16}H_{18}PCl + AuCl_3$.

Die Einwirkung des Aethylenbromids auf Triäthylphosphin besteht daher in der Bildung einer Ammonium- oder vielmehr *Phosphonium*-Base, in welcher 3 Aeq. Aethyl und 1 Aeq. Aethylenbromür die 4 Aeq. Wasserstoff ersetzen und das Bromid derselben hat daher die rationelle Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_4Br \end{matrix}\right\} PBr$$

Triäthyläthylenbromürphosphoniumbromid (oder Phosphäthylenbromürtriäthylium-Bromid).

Die Base selbst lässt sich nicht daraus isoliren. Durch Silberoxyd entsteht vielmehr unter Abscheidung von Brom wasserstoff die neue Base:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_3 \end{matrix}\right\} PO$$ *Triäthylvinylphosphoniumoxyd* (oder Phosphovinyltriäthyliumoxyd.)

Obgleich das zuerst genannte Bromid das hauptsächlichste Product der Einwirkung von Aethylenbromid auf Triäthylphosphin ist, so entstehen doch auch namentlich in der Wärme andere Bromide, die noch in der Untersuchung sind. Ausserdem zersetzt sich, wie auch sonst gern, ein Theil des Aethylenbromids in Vinylbromür und Bromwasserstoff und die weisse Masse enthält daher ausser Bromtriäthylphosphonium das Bromid des Triäthylvinylphosphoniums; entsprechend folgender Gleichung:

$$2[(C_4H_5)_3P] + C_4H_4Br_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} PBr + \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_3 \end{matrix}\right\} PBr.$$

Verhalten des Aethylenbromids gegen Trimethylamin, Triäthylamin und Triamylamin.

Genau analog dem Vorgang bei der Einwirkung auf Triäthylphosphin (s. p. 312) ist die Reaction des Aethylenbromids auf die Nitrilbasen des Methyls, Aethyls und Amyls. Specieller hat Hofmann die Producte von der Einwirkung auf Trimethylamin studirt (Philos. Magaz. (4) XVII, No. 112. p. 138).

Die Verbindung

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_4H_4Br \end{matrix}\right\} NBr$$ *Trimethyläthylenbromürammoniumbromid*

erhält man am bequemsten, wenn alkoholische Lösungen von Trimethylamin und überschüssigem Zweifach-Bromäthylen bei 40—50° in zugeschmolzenen Röhren auf einander wirken. Nach dem Abdestilliren bis zur Trockne wird die rückständige Salzmasse mit kaltem absoluten Alkohol ausgewaschen und aus siedendem ein paar Mal

umkrystallisirt. Die prächtigen weissen Nadeln sind ungemein leicht in Wasser, gar nicht in Aether löslich; durch siedende Alkalien entwickeln sie keine flüchtigen alkalischen Dämpfe.

Durch Behandlung mit salpetersaurem Silberoxyd und Salzsäure erhält man, wie oben beim Triäthylphosphin beschrieben ist, das salzsaure Salz und daraus das Platin- oder Golddoppelsalz

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_4H_4Br \end{matrix}\right\} NCl + PtCl_2 \text{ und } \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_4H_4Br \end{matrix}\right\} NCl + AuCl_3,$$

durch Behandlung mit Silberoxyd die stark alkalische Base

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_4H_3 \end{matrix}\right\} NO \quad \textit{Trimethylvinylammoniumoxyd}$$

welche mit Salzsäure ein deliquescirendes Chlorid und mit Platinchlorid in Wasser leicht lösliche, in Alkohol unlösliche Octaëder $((C_2H_3)_3C_4H_3)NCl + PtCl_2$, mit Goldchlorid schöne gelbe Nadeln $((C_2H_3)_3C_4H_3)NCl + AuCl_3$ liefert.

Wenn Trimethylamin im Ueberschuss mit Aethylenbromid sich zersetzt, so wird letztgenannte Base sogleich gebildet und die Reaction scheint so zu verlaufen

$$2.[(C_2H_3)_3N] \text{ u. } C_4H_4Br_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_4H_3 \end{matrix}\right\} NBr \text{ und } \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} NBr.$$

Möglicherweise ist auch bei dieser Zersetzung das Bromid der Methylvinylbase ein Product der Einwirkung des überschüssigen Trimethylamins auf das Bromid der Aethylenbrombase, nämlich:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_4H_4Br \end{matrix}\right\} NBr \text{ und } (C_2H_3)_3N = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_4H_3 \end{matrix}\right\} NBr \text{ und } \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} NBr.$$

Das angeführte Verhalten des Aethylenbromids zeigt recht deutlich, wie alle unsere rationellen Formeln nichts anders als der Ausdruck für specielle Reactionen sind. Das Aethylenbromid verhält sich z. B. gegen Alkalien wie ein

Doppelsalz zweier einatomiger Componenten: $(C_4H_3)Br + HBr$, gegen Silbersalze, Anilin u. a. als eine wirklich zweiatomige Verbindung, als das Bromid des zweiatomigen Radicals C_4H_4, gegen die Nitril- und Phosphinbasen dagegen wie das Bromid des einatomigen Radicals (C_4H_4Br). Die absolute Anordnung der Atome ist uns verborgen und wer weiss, ob sie je durch Experimente endgültig festgestellt werden kann.

XLIV.

Notizen.

1) *Ueber das Verhalten des übermangansauren Kalis in wässriger und alkoholischer Lösung.*

Von R. Luboldt.

Eine Werthflüssigkeit aus krystallisirtem übermangansauren Kali bereitet, verändert ihren Werth nicht bei halbstündlicher Behandlung im Wasserbade von 100°. Wird dagegen krystallisirtes übermangansaures Kali mit Kaliflüssigkeit von 1,33 spec. Gew. gekocht, so *entwickelt sich Sauerstoff*.

Die Farbe der gesättigten Lösung geht dabei aus dem Violetten ins Schwarze über und wird endlich dunkelgrün. Selbst bei anhaltendem Kochen hat eine weitere Einwirkung des Kali auf das mangansaure Kali nicht statt.

Diese Thatsache erklärt die Veränderlichkeit der stets kalihaltigen gewöhnlichen Chamäleonflüssigkeit, sowie die Werthbeständigkeit einer Lösung des krystallisirten übermangansauren Kali.

Eine im Mai vorigen Jahres aus zwei Mal umkrystallisirtem übermangansauren Kali bereitete Werthflüssigkeit (1 C.C. = 0,0050 Grm. Eisen) zeigte Anfangs Juni dieses Jahres noch genau denselben Werth.

Es sollte desshalb nur das krystallisirte übermangansaure Kali zur Bereitung von Werthflüssigkeiten verwendet werden.

---

2) *Ueber die Zersetzung der Kohlensäure durch Kupfer bei Analyse stickstoffhaltiger Körper.*

Die Beobachtung Limpricht's über die Zersetzung der Kohlensäure durch Kupfer (s. dies. Journ. LXXVI, 96) hat die chemischen Gemüther so beunruhigt, dass sich mehrere Experimentatoren mit der Aufsuchung der Fehlerquelle in jener Beobachtung beschäftigt haben.

Während Schrötter (s. dies. Journ. LXXVI, 480) in dem durch Wasserstoff aus Kupferoxyd reducirten und hartnäckig mit Wasserstoff imprägnirten Kupfer, Perrot dagegen (*Compt. rend. XLVIII*, 53) in einem Gehalt des Kupfers an Eisen oder Zink die Ursache fanden, stimmt E. Lautemann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 301) mit Schrötter überein. Die Versuche Lautemann's waren folgende:

Er wiederholte zunächst Limpricht's Experiment unter genau denselben Bedingungen wie dieser und fand, dass bei einer Kupferschicht von 31 Centim. Länge von etwa 3300 C.C. Kohlensäure (aus zweifach-kohlensaurem Kali entwickelt) 43 C.C. als Kohlenoxydgas, also 1,3 p.C. verloren gingen, diess würde für die gewöhnlichen Umstände, also etwa 1 Grm. Kohlensäure und 16 Centim. Länge der Kupferschicht, immer noch 0,006 Grm. Verlust an Kohlensäure ausmachen.

Als derselbe Versuch mit einer Schicht frisch reducirter Kupferdrehspäne wiederholt wurde, betrug der Kohlensäureverlust nur 0,05 p.C. und diess würde für die gewöhnlichen Umstände nur 0,00025 Grm. ausmachen, weniger als die Beobachtungsfehler.

Der Verf. empfiehlt daher als anzuwendendes Kupfer ausgeglühte, dann durch Wasserstoff reducirte und kurz vor dem Gebrauch im Wasserbade erhitzte Kupferdrehspäne. Vergl. dies. Journ. LXXVI, 482 Anmerkung.

3) *Die Superoxyde organischer Radicale.*

Die Analogie der einbasigen wasserfreien und wasserhaltigen organischen Säuren mit den wasserfreien Metalloxyden und deren Hydraten findet einen weitern Stützpunkt in der Auffindung einer neuen Oxydationsstufe organischer Radicale, nämlich der Superoxyde, von denen B. C. Brodie die erste Mittheilung macht (Chem. Gaz. Decbr. 1858. No. 388. p. 475).

Zwei dieser Superoxyde sind bis jetzt von ihm dargestellt, das des Acetyls und des Benzoyls, und es scheint deren Darstellung unschwer, wenn man über die wasserfreien Säuren oder die Chloride der Radicale zu gebieten hat. Es gehört aber dazu reines Baryumsuperoxyd und dieses bereitet sich der Verf. durch Lösen des rohen Baryumsuperoxyds in Salzsäure, Zusatz von Barytwasser und Trocknen des Niederschlags im Vacuo. So gewonnen gleicht es der Magnesia.

Wenn gleiche Aeq. $\ddot{B}a$ und Chlorbenzoyl unter Wasser vermischt werden, so bildet sich *Benzoylsuperoxyd*, welches, aus wasserfreiem Aether krystallisirt, aus $C_{14}H_5O_4$ besteht, in 100 Th.

		Berechnet.
C	69,23	69,42
H	4,10	4,13
O	—	26,45

Dieses Superoxyd kann auch aus wasserfreier Benzoësäure mit Hülfe von Baryumsuperoxyd bereitet werden. Seine Eigenschaften sind: breite und glänzende Krystalle, die etwas über den Siedepunkt des Wassers erhitzt unter Verpuffung und Kohlensäureentwickelung, mit Kalilauge gekocht in Sauerstoff und Benzoësäure sich zersetzen.

Das *Acetylsuperoxyd* wird am besten aus Baryumsuperoxyd und wasserfreier Essigsäure in ätherischer Lösung bereitet und zwar durch sehr allmähliches Zusammenmischen, um die Wärmeentwickelung zu verhüten. Nach Abfiltriren der ätherischen Lösung und Verdunsten des Aethers bei niedriger Temperatur hinterbleibt eine mit Wasser völlig auszuwaschende klebrige Flüssigkeit von

äusserst brennendem Geschmack, welche das genannte Superoxyd ist. Es entfärbt schwefelsauren Indigo augenblicklich, oxydirt Manganoxydul zu Superoxyd, gelbes Blutlaugensalz zu rothem und Barytwasser zu Baryumsuperoxyd. Ein Tropfen Acetylsuperoxyd auf einem Uhrglas erhitzt zertrümmert dieses mit lauter Detonation. Die Zusammensetzung ist $C_4H_3O_4$.

Der Verf. deutet darauf hin, dass das Acetylsuperoxyd mit verdoppelter Formel ($C_8H_6O_8$) die Zusammensetzung der Kohlensäure und des essigsauren Methyloxyds, $C_2O_4 + C_2H_3O, C_4H_3O_3$, besitzt, das Benzoylsuperoxyd die der Kohlensäure und des benzoësauren Phenyls, $C_{28}H_{10}O_8 = C_2O_4 + C_{12}H_5O, C_{14}H_5O_3$. Letzteres verliert in der That beim vorsichtigen Erhitzen genau 1 Aeq. Kohlensäure, aber der Rückstand ist ein gelbes Harz, welches zwar die Zusammensetzung aber nicht die Eigenschaften des benzoësauren Phenyloxyds hat.

---

4) *Umwandlung der Milchsäure in Propionsäure.*

Mit den Angaben von Würtz über die Milchsäure (s. dies. Journ. LXXIV, 479) stehen folgende Mittheilungen von Dr. C. Ulrich (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 268) in Widerspruch.

Das durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf milchsauren Kalk erhaltene Product ist nicht als Chlorlactyl, sondern als das Chlorür des sauerstoffhaltigen und gechlorten Radicals Propionyl zu betrachten, denn durch seine Zersetzung vermittelst Wasser entsteht nicht Milchsäure, sondern Chlorpropionsäure. Wenn Würtz behauptet, auf diese Art Milchsäure dargestellt zu haben, so muss er die Zersetzung des Chlorpropionylchlorids durch eine starke Basis bewerkstelligt haben. Eben so ist das Product von der Einwirkung des in Rede stehenden Chlorürs auf Alkohol nicht Chlormilchsäureäther, wie Würtz angiebt, sondern chlorpropionsaures Aethyloxyd.

Die farblose rauchende Flüssigkeit, welche die Mischung von Chlorpropionylchlorür und Phosphoroxychlorid enthielt, wurde nach und nach in viel Wasser gegossen, die Lösung etwa zur Hälfte abdestillirt und der Rückstand, im Wasserbad concentrirt, auf Milchsäure untersucht, von ihr konnte der Verf. aber nichts entdecken. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Silberoxyd kalt abgesättigt und das Filtrat im Vacuo verdunstet. Dabei schied sich in schönen quadratischen Prismen *chlorpropionsaures Silberoxyd* aus $\dot{A}gC_6H_4ClO_3$, dessen Analyse in 100 Th. ergab

		Berechnet.
C	16,5	16,7
H	1,9	1,8
Ag	50,2	50,1

Dieses Salz zersetzt sich beim Erhitzen und hinterlässt Silber und Chlorsilber, indem ein Theil der Säure frei entweicht. Es löst sich leicht in Wasser, schwärzt sich wenig am Licht und zersetzt sich in kochendem Wasser unter Abscheidung von Chlorsilber und Bildung von Milchsäure.

Die *Chlorpropionsäure* ist weniger flüchtig als die Propionsäure und riecht ähnlich wie Trichloressigsäure. Sie lässt sich leicht in Propionsäure umwandeln, wenn man das Chlorpropionyl in Wasser giesst, in welchem sich granulirtes Zink befindet. Bei der Destillation des Wassers gehen nebst wenig Salzsäure reichliche Mengen Propionsäure über, deren Silbersalz und Kalisalz dargestellt und untersucht wurden. Der Verf. hält diese Methode der Gewinnung sogar für die beste der Propionsäure, da sie ein sehr reines Product liefert.

Das chlorpropionsaure Aethyloxyd hat einen constanten Siedepunkt von 143° C. Es lässt sich durch Zink und Schwefelsäure nicht in propionsauren Aether überführen, wohl aber entsteht bei dieser Behandlung ziemlich viel Propionsäure.

---

5) *Ueber jodarsenige Säure.*

Unter dem Namen *iodo-arsenious acid* beschreibt W. Wallace (Philos. Magaz. (4.) No. 112. p. 122) eine Verbindung, die aus $AsJO_2 + 3\ddot{\bar{A}}s + 12\dot{H}$ oder nach Abzug des Wassers aus $AsJ_3 + 11\dddot{\bar{A}}s$ bestehen soll. Man erhält dieselbe, wenn das rothe Arsenjodid, AsJ_3, in Wasser bei der Siedehitze gelöst, allmählich erkaltet. Es scheidet sich dann die genannte Verbindung in dünnen perlglänzenden Schuppen aus, die von der Mutterlauge befreit farblos sind, am Licht sich gelblich färben und sich nicht unzersetzt in Wasser lösen. Die trockne Substanz verliert über Schwefelsäure Wasser und zersetzt sich beim starken Erhitzen in Arsenjodid und arsenige Säure.

Wenn das Arsenjodid in Wasser gelöst ist, welches überschüssige Jodwasserstoffsäure enthält, so erhält man beim Verdampfen reines Jodid.

[Dieselbe Verbindung haben schon Plisson und Serullas und Hottot dargestellt. Nach ihren Angaben (ohne Analyse) sollte man vermuthen, dass die blättrigen Krystalle, welche bei jeder neu wiederholten Krystallisation immer ärmer an Jodwasserstoff (vielleicht Jodarsen?) werden, nur Gemenge von arseniger Säure mit Jodarsen seien. D. Red.]

---

6) Nachschrift zu den Notizen von R. Th. Simmler.
(Dies. Journ. LXXVI, 428).

Man bittet den Leser einige nicht selbstverständliche Druckfehler folgendermaassen zu verbessern:

Ueberall statt: Etrombrères zu lesen: Etrembières.
„ „ Mont Salére zu lesen: Mont Soléve.
Seite 430 Z. 14 v. oben statt: löst zu lesen: zeigt.
„ 430 Z. 15 v. unten „ 0,535 p.M. zu lesen: 0,436 p.M.
„ 430 Z. 11 v. „ „ NS zu lesen: Nr. 3.
„ 433 Z. 7 v. oben „ Baryterdsulfate zu lesen: Barytoid-Sulfate, sc. Baryt-Strontian-Kalksulfate.
„ 433 Z. 12 v. unten „ Val Carrara zu lesen: Val Canaria.

XLV.

Ueber das Ferrocyanzinn und die verschiedenen Modificationen der Zinnsäure*).

Von

J. Löwenthal.

Seit 1849 beschäftigte ich mich mit Untersuchungen über die Niederschläge, welche das gelbe und rothe Blutlaugensalz mit dem Zinnchlorür und Zinnchlorid hervorbringen. Ganz besonders aber widmete ich meine Aufmerksamkeit dem Niederschlage, welcher mit Zinnchlorid und gelbem Blutlaugensalz erzeugt wird.

Ungeachtet meiner zahlreichen Versuche, und ungeachtet mich die Herren Girardin, Persoz und Fresenius auf das gütigste dabei unterstützten, konnte ich damals keine befriedigenden Resultate erhalten. Das Ergebniss meiner Bemühungen war etwa folgendes:

Wenn man das Zinnchlorid im Ueberschuss zum gelben Blutlaugensalz setzt (man kann nicht das gelbe Blutlaugensalz zum Zinnchlorid im Ueberschuss setzen, weil dann der Niederschlag nicht ausgewaschen werden kann), erhält man einen Niederschlag, welcher niemals von constanter Zusammensetzung ist. Denn dieser Niederschlag hat ein ausserordentlich grosses Zersetzungsvermögen gegen Zinnchlorid, der Art, dass es oft gelang, bis zu 10 Aeq. Zinn mit 1 Aeq. des Cyanürs zu verbinden. Dieser Niederschlag mit grossem Ueberschuss an Zinn, löst sich leicht in concentrirter, heisser Salzsäure und bleibt beim Erkalten gelöst, die Lösung wird aber beim Verdünnen mit Wasser bald wieder trübe. Auch durch eine Glaubersalzlösung wird er unverändert

*) In meiner vorigen Arbeit (dies. Journ. Bd. LXXVI findet sich p. 490 Zeile 15 von oben nach dem Worte Lösungen ausgelassen „und Wasser". Ferner p. 491 in der Tabelle statt „Oxalsäure" Salzsäure. Ferner p. 493 zweite Tabelle in der Reihe der Zinnlösun zwei Striche statt beide Male 0,5.

gefällt. Diese Eisencyan-Zinnverbindung ist dadurch noch ganz besonders charakterisirt, dass sie mit einer verhältnissmässig geringen Quantität Eisenchlorid, eine schöne dunkelblaue Farbe annimmt, die um so schöner wird, je geringer der Ueberschuss an Zinn ist.

Dieser Körper ist nicht Berlinerblau, in welchem ganz einfach das Zinnoxyd durch Eisenoxyd ausgeschieden ist, sondern es ist ein neuer Körper, dessen Zusammensetzung ich in einer späteren Arbeit geben werde.

In dem Eisencyanzinn konnte niemals Kali nachgewiesen werden, wie dieses doch bei vielen andern Doppelcyanüren der Fall ist.

Bei der Bereitung obigen Eisencyanzinns bildet sich stets etwas rothes Blutlaugensalz, aber in verschiedener Quantität, zuweilen sogar in beträchtlicher Menge.

Das Zinnchlorür giebt mit rothem Blutlaugensalz ebenfalls keine constante Verbindung, hingegen giebt das Zinnchlorür mit dem gelben Blutlaugensalz eine den Aequivalenten entsprechende Verbindung.

Ich habe wiederholt diesen Versuch, selbst mit sehr grossen Quantitäten beider Stoffe angestellt, jedesmal das Filtrat frei von beiden gefunden.

Dieses waren alle meine Erfahrungen, bis ich vor mehreren Jahren mich der Bürette bediente, und nur so viel Zinnchlorid zu dem zuvor angesäuerten Blutlaugensalz laufen liess, bis dieses eben gebunden war und das davon Abfiltrirte sich mit einem Eisenoxydsalz nicht mehr blau färbte. Dieses führte ich so aus, dass ich zuerst das gelbe Blutlaugensalz, gewöhnlich 5 C.C., welche 0,5 Grm. dreifach gewässertem Salze entsprachen, mit 100 C.C. Wasser mischte, dann durch einige Tropfen Salzsäure ansäuerte und schliesslich aus einer andern Bürette eine nach Gutdünken bestimmte Quantität Zinnchlorid zulaufen liess, dann filtrirte, das Filtrat mit oxydulfreiem Eisenchlorid prüfte und auf den Erfolg dieser Reaction mit mehr oder weniger Zinnchlorid, mit neuen Materialien dasselbe wiederholte und so fort, bis ich die beiden zunächst liegenden Punkte, bei welchem das Zinnchlorid noch nicht ausreicht und bei welchem es ausreicht, gefunden hatte.

Um Wiederholungen zu vermeiden, nenne ich diesen letztgenannten Punkt, bei welchem eben alles Blutlaugensalz gebunden, das Minimum des Zinnchlorids.

Aber auch diese Methode gab noch keine befriedigenden Resultate. Die einfachste — aber nicht constante — Verbindung, welche ich hiermit erhielt, enthielt auf sechs Aequivalente Cyanür sieben Aequivalente Zinn.

Obgleich dieses nicht weit von dem Berlinerblau entfernt ist, welches auf 18 Aeq. Cyan 14 Aeq. Eisen enthält, und das sogenannte Turnbullsblau (vielleicht mit mehr Recht Gmelinsblau), welches auf 18 Aeq. Cyan 15 Aeq. Eisen enthält, dieser Niederschlag aber sieben Zinn und sechs Eisen = 13 Aeq. Metall auf 18 Cyan enthielt, so konnte ich doch diesen Zahlen nicht trauen, weil ich fand, *dass das Minimum der Zinnchloridlösung von einem Tag zum andern steigt*, so zwar, dass die Quantität, welche heute das Minimum war, morgen schon ein Filtrat lieferte, welches sich mit einem Eisenoxydsalz blau färbt.

Vor kurzer Zeit fasste ich nun den Entschluss, die beiden Zinnsäuren auf dem Wege zu studiren, dass ich ihr verschiedenes Verhalten zu dem Kaliumeisencyanür untersuchte, wobei dann die Untersuchung des Eisencyanzinns mit inbegriffen ist, oder doch nach Kenntniss dieses leicht zu untersuchen ist.

Zuerst erinnere ich daran, dass Heinrich Rose in Pogg. Ann. LXXV, 18 angiebt, dass eine Zinnchloridlösung, bei gewöhnlicher Temperatur, sich nach Jahren in Metazinnsäurelösung umändert.

Es ist mir gelungen, diese Umänderung von einem Tag zum andern nachzuweisen, ja sie quantitativ anzugeben. Denn es bedarf von ein und derselben Zinnchloridlösung jeden folgenden Tag etwas mehr, um eine bestimmte Quantität Blutlaugensalz zu binden, worüber weiter unten die Belege.

Jetzt warf sich nun unmittelbar die Frage auf: was ist die Ursache dieses Mehrbedarf an Zinnlösung mit der Zeit.

Da H. Rose gezeigt hat, dass sich Metazinnsäure bilde, so konnte dieser Mehrbedarf darin bestehen, dass

die sich bildende Metazinnsäure chemisch unwirksam ist, aber doch als Hydrat mit ausfällt, und dadurch die Gesammtlösung ärmer an chemischer Wirksamkeit wird. Es kann aber auch sein, dass die Metazinnsäure ein höheres Aequivalent als die gewöhnliche besitzt, daher durch Zunahme jener und Abnahme dieser der Mehrverbrauch an Zinnchloridlösung erklärlich wird.

Um zu unterscheiden, welcher von beiden Fällen stattfindet, mussten directe Versuche angestellt werden.

Zu diesem Ende wurde Zinn mit Salpeteräure von 36° B. im Ueberschuss behandelt, die gebildete Metazinnsäure vollständig durch anhaltendes Decantiren ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Dann wurde nach Anleitung Rose's diese Zinnsäure mit Salzsäure einige Zeit gekocht, mit Wasser verdünnt, worauf sich alles löste.

Hierauf wurde einerseits das Verbindungsverhältniss zum gelben Blutlaugensalz ermittelt, andererseits durch zwei gut übereinstimmende Gewichtsbestimmungen, durch Fällung mit schwefelsaurem Natron*) die Quantität der Zinnsäure bestimmt.

Das Endresultat war: Minimum für 0,5 Grm. gelbes Blutlaugensalz: 2,5 C.C. Das Mittel zweier Analysen für 2,5 C.C. berechnet gab 0,2101 SnO_2. Setzt man nun das Aequivalent des Cyanürs = 2640 zu dem des Zinnoxyds = 925 = 0,5 Grm. gelbes Blutlaugensalz zu (x), so erhält man:

2640 : 925 = 0,5 : (x) = 0,1751 (ich nehme als gerade Zahl 1750 an).

0,1750 in 0,2101 dividirt giebt aber nur $1\frac{1}{5}$ Aeq., ich

---

*) Ich habe im Verlaufe dieser Arbeit gefunden dass das bequemste Fällungsmittel salpetersaures Ammon ist, indem man hier beim Auswaschen keine Rücksicht auf das Fällungsmittel zu nehmen hat. Trübt sich das Waschwasser mit salpetersaurem Silber nicht mehr, so hat man zur Genüge gewaschen; denn bleibt auch wirklich etwas salpetersaures Ammon zurück, so kann dieses im entferntesten nicht nachtheilig sein; dem ist aber nicht so, wenn man schwefelsaures Natron angewandt hat. Nimmt man so viel salpetersaures Ammon, dass die Fällung beim Mischen sogleich erfolgt, so erhält man einen pulverigen, leicht auszuwaschenden Niederschlag.

konnte es daher nicht mit einer Metazinnsäurelösung zu thun haben, sondern sie musste zum grössten Theile aus gewöhnlicher Zinnsäure bestehen. Um dieses ausser Zweifel zu setzen, wurde ein Theil der Lösung mit Weinsteinsäure gemischt, dann mit Ammon übersättigt, worauf sich auch eine Trübung zeigte, aber das klare Filtrat hiervon gab, nach dem Ansäuern mit Schwefelwasserstoff behandelt, eine starke Fällung von Schwefelzinn.

Um ganz ins Klare zu kommen, wurden 5 Grm. lufttrockene Metazinnsäure in einer kleinen Retorte mit 50 C.C. Salzsäure übergossen, diese mit Vorlage versehen und zum Kochen gebracht. Zu Anfang schäumte es stark, als dieses vorüber war, wurden noch 50 C.C. derselben Salzsäure hinzugefügt, um nicht genöthigt zu sein, das Kochen zu oft zu unterbrechen. So wurde vier Stunden gekocht, wobei zuweilen das Ueberdestillirende zurückgegossen wurde.

Nach dieser Zeit war der Inhalt der Retorte ganz klar, nur etwas gelblich gefärbt, auf dem Boden der Retorte setzte sich eine höchst geringe Spur eines pulverigen Körpers ab, wovon ich unentschieden gelassen, ob es noch aus Zinnsäure oder aus Verunreinigungen der letzteren bestand. Der Inhalt der Retorte zeigte alle Eigenschaften des gewöhnlichen Zinnchlorids, so wurde es, mit Weinsäure gemischt, dann mit Ammon übersättigt, auch nicht im Geringsten getrübt. Der Destillation unterworfen, wurde eine wasserhelle Flüssigkeit erhalten, welche fast alles Zinn in Lösung enthielt, und mit Wasser verdünnt, mit Ammon etwas neutralisirt, hierauf mit salpetersaurem Ammon versetzt, einen starken Niederschlag ergab. In der Retorte blieb ein sehr kleiner Theil Zinnsäure zurück, welche sich zuletzt stark aufblähte. Ohne Zweifel wäre diese geringe Quantität Zinnsäure ebenfalls überdestillirt, wenn ich noch zur rechten Zeit Salzsäure zugesetzt hätte.

Hierauf wurde aufs Neue 5 Grm. derselben trocknen Metazinnsäure mit 50 C.C. derselben Salzsäure übergossen und 11 Tage in Berührung gelassen, dann noch 50 C.C. Salzsäure hinzugesetzt und wie die vorhergehende zum Kochen gebracht. Nach drei Stunden anhaltenden Kochens

war die Flüssigkeit gelblich gefärbt und klar, setzte aber auch noch etwas weisses Pulver ab. Die klare Flüssigkeit wurde abgegossen, zu dem geringen Rückstand Wasser gesetzt, worauf sich derselbe klar löste, also doch noch etwas Metazinnsäure zu sein schien.

Die klar abgegossene Flüssigkeit wurde wieder in die reingemachte Retorte zurückgebracht und überdestillirt. Ehe der letzte Rest übergegangen war, wurden noch 25 C.C. Salzsäure zugesetzt und weiter destillirt, es blieb nur sehr wenig Zinnsäure in der Retorte zurück; in der Vorlage war, wie beim ersten Mal, eine wasserklare Zinnlösung enthalten. Meine Retorte war etwas zu klein, ich konnte daher das Ueberspritzen nicht ganz vermeiden, und dieser Theil entzieht sich daher längere Zeit dem Kochen. Auch hat meine chemisch reine Salzsäure nur 16° B bei 19° R. Wenn diese Mängel vermieden werden, so wird es gelingen, die Metazinnsäure in noch kürzerer Zeit und vollständig in gewöhnliche umzuwandeln.

Ich habe hiermit jedenfalls ausser allem Zweifel gesetzt, dass es auch auf nassem Wege selbst sehr leicht gelingt, die Metazinnsäure in gewöhnliche umzuwandeln, was bis jetzt nur durch Glühen mit Kalihydrat oder Stehenlassen in concentrirter Kalilauge geschehen konnte.

Hierauf liess ich concentrirte Salzsäure mit lufttrockener Metazinnsäure bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage in Berührung, dann wurde der grösste Theil der Salzsäure abgegossen, in dieser war kaum eine Spur von Zinn in Lösung. Hierauf wurde zu der auf dem Boden des Glases sitzenden Zinnsäure Wasser gegossen, worauf sich fast alles löste; es wurde filtrirt: das Filtrat war nur sehr schwach opalisirend.

Diese Lösung wurde durch concentrirte Salzsäure stark gefällt, eben so durch concentrirte wie durch verdünnte Schwefelsäure und durch concentrirte Salpetersäure.

Rose erhielt durch Kochen der Metazinnsäure mit Salzsäure keine wässrige Lösung, welche durch Salzsäure gefällt wird.

Rose erklärt dieses dadurch, dass die Lösung von vornherein zu viel Salzsäure enthalten habe. Diess kann aber

nicht die Ursache sein, sondern lediglich dadurch, dass diejenige Lösung, welche Rose für eine Metazinnsäure enthaltende betrachtet, grösstentheils aus gewöhnlicher Zinnsäure besteht.

Dass dem so ist, wurde auf folgende Weise dargethan. In ein Gemisch von ein Volumen Salzsäure und zwei Volumen Wasser wurde Metazinnsäurelösung gegeben, ohne dass dabei eine Fällung entsteht. Wird diesem sehr sauren Gemisch hinreichend concentrirte Salzsäure zugegeben oder giesst man von diesem Gemisch in concentrirte Salzsäure, so erhält man sogleich Fällung, eben so verhält sich dieses Gemisch zu Salpetersäure und zu concentrirter Schwefelsäure. Für diese primitive Metazinnsäurelösung wurde dann das Minimum gesucht und durch zwei Analysen die Quantität des Zinns bestimmt. Das Minimum für 0,5 Grm. gelbes Blutlaugensalz war 75 C.C.; das Mittel der beiden Analysen für 15 C.C. berechnet 0,5325 Grm. SnO_2, dieses mit 5 multiplicirt, um es für 75 C.C. zu haben, giebt 2,6625, und dieses wieder durch 0,1750 dividirt giebt 15 Aeq. Zinnsäure für 1 Aeq. gelbes Blutlaugensalz.

Da diese Metazinnsäurelösung, wie bereits erwähnt, durch die mehrtägige Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf trockene Metazinnsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten war, so wollte ich wissen, wie sich eine Metazinnsäurelösung verhält, welche in einer kürzeren Zeit dargestellt ist. Zu diesem Zwecke übergoss ich von derselben trockenen Metazinnsäure mit concentrirter Salzsäure, ebenfalls von derselben, von welcher ich vorher gebraucht hatte, liess sie aber dieses Mal nur 9 Stunden stehen. Hierauf wurde die Salzsäure abgegossen, Wasser zu der Metazinnsäure gegeben, wobei sich fast alles auflöst und filtrirt; auf dem Filter blieb nur wenig Metazinnsäure ungelöst zurück, das Filtrat war ebenfalls nur wenig opalisirend, so wie die vorhergehende Lösung. Hierauf wurde das Minimum gesucht und der Gehalt an Zinnsäure bestimmt; ersteres war 70 C.C., letzterer 0,6562 Grm. SnO_2 für 14 C.C.; dieses mit 5 multiplicirt giebt 3,2810 Grm., und diese Zahl mit 0,1750 dividirt giebt nahezu 19 Aeq.

für 1 Aeq. Cyanür. Also über 3 Aeq. Zinnsäure dieser Lösung verbinden sich mehr als von ersterer Lösung.

Einen von H. Rose angestellten Versuch konnte ich wiederholen, da mir ebenfalls mehrere alte Zinnchlorürlösungen zu Gebote standen, und zwar fünf, welche ich mit a, b, c, d und e bezeichnen will.

a war dargestellt mit 25 Grm. käuflichem krystallisirten Zinnchlorid, 25 Grm. Weinsteinsäure und Salzsäure in unbestimmter Menge. Das ganze mit Wasser zu 500 C.C. verdünnt. Dargestellt am 13. April 1856. Diese Lösung war aber durch ausgeschiedene Zinnsäure ganz weiss, ich erwähne derselben nur wegen der Lösung d.

b war dargestellt unter demselben Datum, und bestand aus 50 Grm. krystallisirtem Zinnchlorid, gelöst zu 500 C.C. Diese Lösung war noch wasserklar (im Mai und Juni 1859).

c trug dasselbe Datum wie die beiden vorhergehenden und unterschied sich nur von b dadurch, dass sie für dasselbe Quantum Flüssigkeit das doppelte an Zinnchlorid enthielt, nämlich 100 Grm.

d trug kein Datum, sie ist aber, so viel ich mich entsinne, eben so alt, wie die vorhergehenden oder noch etwas älter. Sie ist ebenfalls ganz klar und enthält auf 500 C.C. Flüssigkeit 50 Grm. krystallisirtes Zinnchlorid und 50 Grm. Weinsteinsäure.

e ist von jüngerem Datum als die vorhergehenden, etwa vor zwei Jahren; zusammengesetzt aus 50 Grm. krystallisirtem Zinnchlorid und 500 C.C. Flüssigkeit.

Von b, c, d und e wurde das Minimum gesucht und durch wenigstens je zwei gut übereinstimmende Analysen die Zinnsäure bestimmt.

b, c und e mit salpetersaurem Ammon gefällt, d wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt, mehrere Tage stehen gelassen, ausgewaschen, getrocknet, sehr vorsichtig und langsam geglüht (zuletzt noch mit kohlensaurem Ammon) und gewogen.

Für b war das Minimum für 0,5 Grm. des Cyanürs 60 C.C., und für 10 C.C. war das Mittel zweier sehr gut stimmender Analysen 0,4388 SnO_2, dieses mit 6 multipli-

cirt giebt 2,6328 und dieses durch 0,1750 dividirt giebt ziemlich genau 15 Aeq. Zinn für 1 Aeq. Blutlaugensalz.

Das Minimum für c war, immer für 0,5 Grm. Blutlaugensalz, 4,5 C.C. Die Analyse ergab für 5 C.C. 0,4560 SnO_2, setzt man nun das Verhältniss 5 : 4,5 = 0,4560 : (x), so erhält man x = 0,4104, und dieses mit 0,1750 dividirt giebt 2½ Aeq. Zinn auf 1 Aeq. gelbes Blutlaugensalz.

Es ist auffallend, wie diese beiden Lösungen ein ganz verschiedenes Minimum ergaben, und doch besteht der Unterschied derselben *nur in der verschiedenen Concentration.*

Es war daher nöthig, ihr Verhalten gegen andere Reagentien zu prüfen, wobei sich dann Folgendes herausstellte: Beide wurden durch Salz- und Schwefelsäure gefällt, b wurde durch concentrirte Salpetersäure stark gefällt, aber in c war in keiner Weise durch Salpetersäure, auch nicht nach längerer Zeit, die geringste Trübung hervorzubringen. Beide wurden mit viel Weinsteinsäure gemischt, dann mit Ammon übersättigt, b wurde sogleich stark getrübt, beide konnten, nachdem sie einige Male zurückgegossen waren, klar filtrirt werden. Das Filtrat von b stark angesäuert, gab mit einem Strom von Schwefelwasserstoffgas nur eine äusserst geringe Spur von Schwefelzinn. c so behandelt wie b gab einen starken voluminösen Niederschlag von Schwefelzinn.

Hieraus folgt, dass es nicht allein auf die Zeit ankommt, sondern auf den Grad der Verdünnung bei der Umwandlung einer Zinnchloridlösung in Metazinnsäure, und zwar geschieht diese Umwandlung um so langsamer, je concentrirter die Lösung ist.

Es liegt hier klar vor, wie richtig meine Methode ist, in einer Zinnchloridlösung ihre Veränderung *quantitativ* nachzuweisen.

Auch das Verhalten der Salpetersäure kann, genau untersucht, zu interessanten Resultaten führen.

d gab, mit 0,5 Grm. Cyanür, dieses stark angesäuert, mit 3 C.C. eine gelatinöse Masse, welche sich, auch nach längerer Zeit, schlecht filtrirte. Das Filtrat färbte sich blau mit Eisenchlorid.

Dagegen gaben 3,2 C.C., eben so behandelt, eine leicht und vollständig filtrirbare Masse. Das Filtrat färbte sich nicht mit Eisenchlorid, folglich ist 3,2 das Minimum.

Zwei gut stimmende Analysen gaben für 10 C.C. 0,5560 SnO_2, setzt man nun an: 10 : 3,2 = 0,5560 : (x), so erhält man x = 0,1779, man sieht wie nahe dieses mit dem Aequivalent 0,1750 übereinstimmt. Der kleine Ueberschuss ist nicht zu beachten, besonders weil zwischen 3 und 3,2 auch noch hätte versucht werden können. Dieses zeigt zweierlei, erstens, dass durch eine hinreichende Quantität Weinsteinsäure die Veränderung des Zinnchlorids aufs Vollständigste verhindert wird, zweitens, dass dieses einen sicheren Weg geben wird, das von mir so lange gesuchte Eisencyanzinn rein darzustellen.

Ich erinnere aber hierbei, dass die Weinsteinsäure nur die Eigenschaft hat, die Veränderung der noch unveränderten Zinnchloridlösung zu verhindern, nicht aber, so viel mir bis jetzt bekannt, die mehr oder weniger veränderte Lösung in ihren unveränderten Zustand zurückzuführen vermag.

Ist die Zersetzung der Lösung a nur der grösseren Verdünnung als der Lösung d zuzuschreiben, oder ist die Gegenwart der freien Salzsäure mit eine Ursache?

e gab als Minimum 42 C.C, das Mittel mehrerer Analysen für 5 C.C., war 0,2370 SnO_2, setzt man 5 : 42 = 0,2370 : (x), so ist x = 1,9908, und diess durch 0,1750 dividirt giebt 11 Aeq. Zinnsäure für 1 Aeq. gelbes Blutlaugensalz.

Vor einigen Jahren hatte ich eine Zinnchloridlösung, von welcher ich längere Zeit jeden Tag das Minimum feststellte, wobei ich fand, dass es sich alle 24 Stunden um etwas vergrösserte; diese Versuche habe ich aber nicht niedergeschrieben.

Ich machte zu diesem Zwecke den 7. Februar dieses Jahres eine Zinnchloridlösung aus 200 Grm. festem Chlorzinn mit Wasser zu 2000 C.C. und stellte denselben Tag das Minimum fest, dieses war 6 C.C. für 0,5 Grm. gelbes Blutlaugensalz, dann stellte ich es an folgenden Tagen fest.

Zur leichtern Uebersicht will ich es hier in einer Tabelle aufstellen.

Die Analyse gab für 15 C.C. 0,6275 SnO_2.

Monat und Tag der Feststellung des Minimums.	Minimum an C.C. für 0,5 Grm. des Cyanürs.	Das entsprechende Aequivalent an Zinnsäure für ein Aequivalent gelbes Blutlaugensalz.
7. Februar	6 C.C.	nahe 1½
14. „	10 „	„ 2½
21. „	14 „	„ 3½
7. Mai	27 „	„ 6½
13. Juni	32 „	„ 7½
19. Juli	36 „	„ 8½

Es müssen noch mehr Versuche der Art angestellt werden, bevor sich über die Schnelligkeit der Veränderung etwas Näheres bestimmen lässt.

Bei dem Suchen des Minimums erhält man nicht immer ein wasserhelles Filtrat, dieses mag mit darin seinen Grund haben, weil, wie ich oben angegeben, sich sehr häufig etwas rothes Blutlaugensalz oder ein ähnlicher Körper bildet.

Will män daher diese Versuche anstellen, so ist es geeignet, sich zuvor eine Scala zu machen, d. h. man mischt 0,01 Grm. gelbes Blutlaugensalz mit 100 C.C. Wasser und setzt einige Tropfen verdünntes Eisenchlorid zu, andere 0,01 Grm. ebenso mit 200 C.C. und endlich dieselbe Quantität mit 400 C.C. Wasser; nachdem man jedes gut gemischt hat, wählt man vier gleiche Reagensgläser und verwahrt von jeder der drei blauen Flüssigkeiten ein Reagensglas voll. Will man nun das Minimum des Zinnchlorids suchen, so nimmt man etwas von dem Filtrat des Versuchs in das noch übrige Reagensglas, giebt ein Paar Tropfen hinreichend verdünnten Eisenchlorids hinzu, schüttelt um und vergleicht es dann mit den Probeflüssigkeiten. Uebertrifft die Farbe an Intensität nicht die mittlere der Probeflüssigkeiten, so kann man den Versuch als beendigt, das Minimum als gefunden ansehen. Denn, stellt man die Versuche wie ich mit 0,5 Grm. gelbes Blutlaugensalz und 100 C.C. Flüssigkeit an, so macht diese Differenz

1 p.C. aus; was ich für hinreichend genau bei vorliegenden Untersuchungen halte.

H. Rose theilt in Pogg. Ann. Bd. CV, p. 566 mit, dass ein Hauptunterschied der beiden Zinnsäuren in Lösung ist, dass die gewöhnliche sich überdestilliren lasse und die Metazinnsäure nicht. Rose hält dafür, dass der wesentliche Unterschied beider Lösungen wohl der sei, dass die eine Lösung wirkliches Chlorid enthalte und die andere salzsaures Oxyd.

Meine Erfahrungen entsprechen dieser Ansicht nicht. Wird wasserfreies Zinnchlorid in wenig oder viel Wasser gelöst, so zerfällt es sofort in salzsaures Oxyd. Meine Gründe hierfür werde ich in einer speciellen Arbeit veröffentlichen, in welcher ich noch andere Chloride in demselben Sinne zur Erörterung bringen werde.

Was das Wesen beider Zinnlösungen betrifft, so glaube ich, dass vorliegende Arbeit Fremy's Ansicht bestätigt, d. h. dass die Metazinnsäure wirklich ein höheres Aequivalent besitzt als die gewöhnliche; folglich dass die Ueberführung dieser in jene ein Zusammenlegen oder Verbinden mehrerer Aequivalente ist, und umgekehrt die Umwandlung jener in diese in einer Trennung der vereinigten Moleküle besteht.

Anders ist es, wenn gefragt wird, welches ist das richtige Aequivalent der Metazinnsäure, oder giebt es deren verschiedene? Dieses zu beantworten verlangt noch weitere Untersuchungen.

Ich erinnere hierbei, dass die Analysen des metazinnsauren Kalis von Frémy und Weber zu ganz verschiedenen Aequivalenten geführt haben.

Schliesslich habe ich noch einige Bemerkungen über die verschiedenen Reactionen der beiden Zinnsäuren zu machen.

H. Rose giebt in der mehrfach citirten Abhandlung (p. 12) an, dass, wenn ein Ueberschuss von salpetersaurem Silber zu einer gewöhnlichen Zinnsäurelösung gesetzt würde, der entstandene weisse Niederschlag von Ammon vollständig gelöst werde; würde aber eine Metazinnsäure ebenso behandelt, so löse Ammon nur das Silber und lasse

die Metazinnsäure ungelöst zurück. Dieses habe ich verschiedene Male wiederholt, aber immer dabei gefunden, dass, wenn das Silber im Ueberschuss ist, Ammon stets alles, bei der einen Zinnsäure sowohl, als bei der andern, zu einer wasserklaren Flüssigkeit löse.

Ferner verhielten sich noch die Reagentien zu meinen verschiedenen Zinnlösungen wie folgt:

Von reinem kohlensauren Kali im Ueberschuss wurde nur eine ganz frische Zinnchloridlösung und die Lösung c wieder klar gelöst. Von verdünnter Schwefelsäure wurden nicht gefällt: die beiden soeben genannten Lösungen und diejenige vom 7. Februar dieses Jahres.

Salpetersäure von 36° B. trübt die drei soeben erwähnten Lösungen nicht, trübt und fällt nach einiger Zeit aber alle anderen; Salpetersäure von 24° keine. Salzsäure fällt sämmtliche Lösungen ausser der frisch dargestellten. Galläpfelaufguss fällt sowohl eine Zinnchloridlösung als auch eine Metazinnsäurelösung sogleich, erstere aber nicht, wenn die Lösung freie Säure enthält, so wie der Niederschlag auch durch Salzsäure sogleich wieder klar gelöst wird; hingegen wird eine Metazinnsäure auch bei freier Säure gefällt und der entstandene Niederschlag wird von freier Säure nicht wieder gelöst.

Das empfindlichste Reagens auf Spuren von Metazinnsäure in Lösungen von gewöhnlicher Zinnsäure, dessen ich noch nirgends erwähnt gefunden, ist das Zinnchlorür.

Von einer Zinnchloridlösung, welche aus 300 Grm. festem Zinnchlorid zu 1000 C.C gelöst dargestellt war, wurde das Minimum zu 1,9 gefunden. 8 Tage später wurde diese Lösung wieder geprüft und das Minimum noch zu 1,9 unverändert gefunden. Ich mischte hierauf zu andern Versuchen Zinnchlorür zu dieser Lösung, worauf sich dieselbe gelb färbte. Ich erinnerte mich hierbei des von Frémy entdeckten gelben Oxyduloxyds, welches dieser Chemiker durch Vermischen von Zinnchlorür und Metazinnsäure erhalten hat. Ich prüfte daher meine sämmtlichen Lösungen, welche sich alle, ausser der Lösung d, gelb färbten, aber am stärksten die Metazinnsäurelösung.

Eine frische Lösung aus 5 Grm. festem Zinnchlorid und 50 C.C. Wasser färbte sich nicht im Geringsten, als ich aber diese Lösung nach 12 Stunden wieder prüfte, färbte sie sich schön gelb.

Eine andere Lösung, welche aus 50 Grm. festem Zinnchlorid und 50 C.C. Wasser bestand, gab nach 10 Tagen mit Zinnchlorür nicht die geringste Spur von Gelbfärbung.

Vorliegende Arbeit lässt eine von Frémy's Ansicht ganz verschiedene Anschauungsweise zu. Sie zeigt nämlich, dass sich eine der Zinnsäuren leicht in die andere umwandelt; dass unter günstigen Umständen eine Zinnchloridlösung keine 12 Stunden stehen kann, ohne dass sich dann schon Metazinnsäure nachweisen lässt.

Meine Umwandlungsmethode der Metazinnsäure in gewöhnliche lässt die Annahme zu, dass höchst wahrscheinlich *keine* Metazinnsäurelösung darstellbar ist, welche ganz frei von gewöhnlicher Zinnsäure ist.

Dass sich dieses für saure Lösungen Gesagte ganz entsprechend in alkalischen Lösungen *wirklich* zeigt, geht aus Folgendem hervor: Rose sagt, eine alkalische Lösung von gewöhnlichem Zinnoxyd verwandelt sich bald in b-Zinnoxyd. Ferner finden wir in Graham-Otto's Lehrbuch, in der dritten Auflage, zweiten Bandes dritte Abtheilung, p. 344: „Bemerkenswerth ist, dass sich das Salz (metazinnsaures Kali), wenn es einige Tage in concentrirter Kalilauge liegt, wie beim Schmelzen mit Kalihydrat, in zinnsaures Kali umwandelt."

Nehmen wir daher vorläufig an, dass keine Metazinnsäure, weder in saurer noch in alkalischer Lösung frei von gewöhnlicher Zinnsäure ist.

Dieses angenommen, lässt sich sehr einfach erklären, warum ich 6, 10, 15 und 19 Aeq. Zinnoxyd auf 1 Aeq. Cyanür gefunden habe, weil sich in meinen Lösungen *nur* 1 *Aeq.* gewöhnlicher Zinnsäure *neben* 5, 9, 14 und 18 Aeq. chemisch unwirksamem Metazinnoxyd gefunden hat.

Nur jenes *eine* Aequivalent hat sich mit dem Cyanür verbunden, und die andere Quantität Metazinnoxyd ist *mit* niedergefallen, vielleicht aus der Ursache, weil ihm

sein Lösungsmittel, die gewöhnliche Zinnsäure, entzogen wurde.

Eben so einfach lässt sich dann erklären, warum Weber auf 1 Aeq. Kali 7 Aeq. Zinnoxyd gefunden, während Frémy nur 5 gefunden hat. Dieser Chemiker hat ein zinnsaures Kali analysirt, welchem nur 4 Aeq. Metazinnoxyd anhingen, während Weber mit einem solchen arbeitete, welches auf 1 Aeq. zinnsaures Kali 6 Aeq. Metazinnoxyd enthielt.

Die Krystallisation dieses zinnsauren Kalis kann dadurch verhindert sein, weil es mit so vielem Metazinnoxyd vermischt ist. Auch hier kann vielleicht das Salz dem Metazinnoxyd als Lösungsmittel dienen. Hierhin gehört auch ohne Zweifel das von Hausmann und mir beschriebene oxalsaure Zinnoxyd (s. dies. Journ. LXI, 183). Wir fanden, dass sich zuerst das Zinnoxyd ausserordentlich leicht in Oxalsäure löst, dass aber beim Eindampfen sich Krystalle bildeten, welche viel Oxalsäure und wenig Zinnoxyd enthielten, beim Umkrystallisiren die Krystalle immer reicher an Oxalsäure und ärmer an Zinnoxyd wurden. Natürlich mussten Lösungen von entgegengesetztem Gehalt erhalten werden.

Betrachtet man nun die Eigenschaften dieser Lösungen wie wir sie beschrieben haben, wie dieselben von allen Säuren und Salzen gefällt werden, so muss man unwillkürlich auf den Gedanken kommen, dass diese Lösungen grösstentheils Metazinnoxyd enthalten haben.

Dieses findet nun mit Hülfe vorliegender Hypothese, ebenfalls äusserst leicht seine Erklärung, indem in dieser Lösung noch viel schneller als in einer Zinnchloridlösung (salzsaures Zinnoxyd) das gewöhnliche Zinnoxyd in Metazinnoxyd sich umwandelt. Jedes nun umgewandelte Atom Zinnoxyd lässt sein Atom Oxalsäure frei, worauf diese herauskrystallisiren kann. Dieses dauert so lange, ohne dass die Lösung trübe wird als noch so viel unverändertes Zinnoxyd vorhanden ist, welches hinreicht, die ganze Quantität des sich gebildeten Metazinnoxyds in Lösung zu halten. Folglich muss die Trübung dann anfangen,

sobald sich letzteres Oxyd in einem grössern Verhältniss gebildet hat, als ersteres noch zu lösen vermag.

Aber eins weiss ich mir mit dieser Anschauungsweise nicht zu erklären, nämlich die Bildung der von Fremy entdeckten gelben Verbindung von Zinnoxydul und Metazinnoxyd, welche, wie aus vorliegender Arbeit ersehen werden kann, auch noch in den Lösungen sich bildet und zwar immer wo sich Zinnoxydul und Metazinnoxyd treffen.

Man kann doch nicht einem Körper die chemische Affinität in gewissen Beziehungen absprechen, wenn man deren Wirksamkeit in anderen Fällen leicht beobachten kann.

XLVI.

Notiz zur Fehling'schen Kupferlösung.

Von

J. Löwenthal.

Wie ich mein Reagens auf Traubenzucker beobachtete (s. dies. Journ. LXXIII, 71), fiel es mir auf, dass Fehling gerade kaustisches Natron zu seinem Reagens gewählt. Wenn Eisenoxyd von Traubenzucker, bei Gegenwart von kohlensaurem Natron, reducirt wird, so muss doch das in alkalischer Flüssigkeit leichter reducirbare Kupferoxyd unzweifelhaft reducirt werden. Auch lag die Vermuthung nahe, dass die Lösung viel haltbarer sein wird, wenn sie kohlensaures Natron enthält, als wie wenn sie mit kaustischem Natron dargestellt ist. Diese Vermuthung hat sich aufs vollständigste bestätigt.

Ich habe eine 6 Liter haltende Flasche zu einem Drittel angefüllt, bereits über 1 Jahr stehen gelassen, und habe sie während der Zeit öfters geöffnet.

Nicht allein, dass diese Flüssigkeit auch nicht die geringste Spur von Kupferoxydul beim Kochen absetzt, sondern auch dann ebensowenig, wenn sie mit Essigsäure angesäuert und dann gekocht wird.

Diese Lösung steht nicht der mit kaustischem Natron dargestellten an Empfindlichkeit nach, und hat dabei den Vortheil, viel zuverlässiger zu sein. Thatsache ist, dass, welche Vorsicht auf die Darstellung der Fehling'schen Flüssigkeit verwendet wird, immerhin eine Veränderung mit ihr vorgeht, weil nach längerer Zeit dieselbe *nicht* mit einer freien organischen Säure gekocht werden kann, ohne dass Kupferoxydul sich ausscheidet. Dass dieses der Weinsteinsäure nicht eigen ist, geht daraus hervor, dass dieselbe Lösung frisch bereitet diese Eigenschaft *nicht* besitzt, und dass meine Lösung nach Jahr und Tag diese Wirkung *nicht* hervorbringt.

Unmittelbar kann diese Lösung zu qualitativen Untersuchungen und auch zu solchen quantitativen Analysen verwendet werden, bei welchen das sich bildende Kupferoxydul quantitativ bestimmt wird. Soll aber die Quantität der verbrauchten Kupferlösung unmittelbar bestimmend sein, weil bei gleichem Kupfergehalt die Farbe nicht so intensiv bei kohlensaurem Natron, wie bei kaustischem ist (hat dieses vielleicht Fehling bewogen, letzterem den Vorzug zu geben), so muss man in diesem Falle der Kupferlösung ein bestimmtes Volumen verdünnte kaustische Natronlösung zufügen, bevor zur Titrirung geschritten wird. Dieser Umstand kann diese Lösung nicht als ungeeignet hinstellen, weil, wie Fehling selbst angiebt, dieses auch öfters bei seiner Lösung erforderlich ist.

Es würde gewiss sehr interessant sein, zu wissen, welche Veränderung die Weinsteinsäure bei einem Ueberschusse von kaustischem Alkali und dem Zutritte der Luft erleidet.

Meine Lösung ist dargestellt mit 6 Loth Weinsteinsäure, 36 Loth Soda, 2 Loth Kupfervitriol und 1 Liter Wasser. Ob dieses Verhältniss wesentlich ist, lasse ich unerörtert.

Wenn so viel Weinsteinsäure zugegen ist, dass das Kupferoxyd beim Kochen nicht ausgefällt wird, und so viel kohlensaures Natron, dass die zu titrirende Flüssigkeit immer alkalisch reagirt, dann wird die Flüssigkeit immer ihrem Zwecke entsprechen.

Ich hatte noch eine geringe Quantität einer Lösung von demselben Alter, welche dieselbe Quantität Salze in der doppelten Menge Wasser enthielt, diese Lösung hatte Schimmel an die Wand des Glases abgesetzt, verhielt sich aber im Uebrigen genau wie die andere Lösung, d. h. durch Kochen wurde nichts, aber bei Zusatz von wenig Traubenzucker sofort reducirt. Durch Uebersättigen mit Essigsäure und nachheriges Kochen wurde keine Spur reducirt.

XLVII.
Ueber die Zusammensetzung des Boracits.

Von

W. Heintz.

(Aus der Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften.)

In dem Aufsatze über die Zusammensetzung des Stasfurtits (s. dies. Journ. LXXVI, 243) habe ich angegeben, dass nicht nur dieser, sondern auch der Boracit eine reichliche Menge Chlor enthält. Nachdem in jenem Chlor gefunden war, lag es nahe, die Verschiedenheit in den Eigenschaften beider Mineralien als durch die verschiedene Zusammensetzung derselben bedingt anzusehen, da bis dahin die Gegenwart von chemisch gebundenem Chlor im Boracit nirgends behauptet war. Der Gedanke aber, dass, so gut man dieses Element im Stasfurtit übersehen konnte, es auch im Boracit übersehen sein möchte, veranlasste mich diesen, der mit dankenswerther Bereitwilligkeit von meinem verehrten Freunde und Collegen Prof. Girard zu Gebote gestellt wurde, ebenfalls auf Chlor zu prüfen, dessen Gegenwart ich denn auch mit Leichtigkeit nachweisen konnte. In derselben Zeit etwa ist auch von H. Rose, wie schon an oben citirter Stelle erwähnt, das Chlor im Boracit entdeckt worden. Die ausführlichen Resultate der quantitativen Analyse, welche jetzt unter

H. Rose's Leitung mit dem Boracit ausgeführt wurden, sind mir noch nicht bekannt geworden. Sie sollen aber später im Auszuge in dieser Zeitschrift mitgetheilt werden. In dem Folgenden will ich nun die Resultate der quantitativen Untersuchungen des Boracits angeben, durch welche ich die Frage, welche chemische Formel diesem Mineral zukommt, und damit auch die, ob es mit dem Stasfurtit gleich zusammengesetzt ist oder nicht, zur Entscheidung zu bringen gesucht habe. Diese quantitativen Analysen sind theils von dem Assistenten am hiesigen chemischen Institut Hrn. Stud. Siewert, theils von dem Hrn. Stud. Geist ausgeführt worden.

Die dazu benutzte Methode war folgende: Boracit von Lüneburg, welcher zu den Versuchen verwendet wurde, wurde aus dem Gyps, in welchen er eingebettet war, durch vorsichtiges Zerklopfen herausgelöst und zunächst mechanisch von dem noch anhängenden Gyps befreit. Dann wurden die Krystalle mit vielem Wasser gekocht, wodurch sich noch viel von dem Gyps ablöste. Sie wurden nun zwischen Fliesspapier abgerieben, nochmals mit Wasser gekocht und abgerieben, endlich mit Wasser abgespült und getrocknet.

Die so erhaltenen Krystallchen, die theils ganz klar und durchsichtig, theils etwas trübe, aber nicht vollkommen undurchsichtig waren, wurden nun fein gerieben und nachdem sie gut getrocknet und gewogen waren, mit von Chlor gänzlich freiem kohlensauren Natron im Platintiegel geschmolzen. Diese Methode der Aufschliessung des Minerals wurde der, es in Salpetersäure zu lösen, desshalb vorgezogen, weil letztere Lösung nur in der Kochhitze gelingt und hierbei eine merkliche Menge Chlor hätte verloren gehen können.

Die geschmolzene Masse wurde mit Wasser aufgeweicht und entweder die Lösung von dem Ungelösten durch Filtration und Auswaschen getrennt, in welcher dann, nachdem sie mit Salpetersäure angesäuert war das Chlor durch Silberlösung gefällt wurde, oder die Lösung sammt dem Niederschlage in Salpetersäure gelöst, und aus dieser Lösung das Chlor durch Silbersolution präci-

pitirt. Die Bestimmung des Eisens und der Talkerde geschah wie bei den oben erwähnten Analysen des Stasfurtits.

Bei der Berechnung der Resultate ist das Eisen als in Form von Eisenoxydul vorhanden angenommen worden. Zwar zeigte ein Versuch, dass, als warme verdünnte Salzsäure bei vollständigem Abschluss der Luft einige Zeit auf Boracitpulver eingewirkt hatte, eine gelbliche Lösung entstand, in der Kaliumeisencyanür keinen, Kaliumeisencyanid aber einen schwachen, blauen Niederschlag gab, allein ich schiebe diese Reaction auf eine oberflächliche Oxydation, die das Eisenoxydul des Boracits erlitten hatte. Denn löst man den Boracit kochend in concentrirter Salzsäure, so giebt die verdünnte Lösung einen sehr deutlichen Niederschlag mittelst Kaliumeisencyanidlösung. Die Gegenwart des Eisenoxyduls ist also ausser allem Zweifel.

Die Resultate der Analysen des Hrn. Siewert sind die folgenden:

I. 0,2635 Grm. Boracit lieferten 0,0887 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,02193 Grm. oder 8,32 p.C. Chlor, 0,2435 Grm. derselben Probe Boracit gaben 0,0041 Grm. Eisenoxyd und 0,2080 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde, woraus sich durch Rechnung 0,0037 Grm. oder 1,25 p.C. Eisenoxydul und 0,07475 Grm. oder 30,70 p.C. Talkerde ergaben.

II. Aus 0,2952 Grm. des Minerals wurden 0,1045 Grm. Chlorsilber, 0,0037 Grm. Eisenoxyd, 0,2521 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde und 0,0003 Grm. Talkerde (welche letztere mit dem Eisenoxyde gefällt und durch eine zweite Fällung davon abgeschieden worden war) erhalten, entsprechend 0,02584 Grm. oder 8,75 p.C, Chlor, 0,00333 Grm. oder 1,13 p.C. Eisenoxydul und 0,09089 Grm. oder 30,79 p.C. Magnesia.

Die Analysen des Hrn. Geist führten zu folgenden Zahlen:

III. 0,2415 Grm. des Boracits lieferten 0,0811 Grm. Chlorsilber, 0,0053 Grm. Eisenoxyd, aus dem noch 0,0011 *Grm.* pyrophosphorsaure Talkerde abgeschieden werden

konnten, und ausserdem 0,2014 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde, woraus sich ergaben 0,02005 Grm. oder 0,30 p.C. Chlor, 0,0049 Grm. Eisenoxyd oder 0,00441 Grm. Eisenoxydul, oder endlich 1,38 p.C. Eisenoxydul und 0,07277 Grm. oder 30,13 p.C. Talkerde.

IV. 0,6406 Grm. des Minerals gaben 0,2269 Grm. Chlorsilber, 0,008 Grm. Eisenoxyd, aus dem noch 0,0012 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde abgeschieden wurden und ausserdem 0,5472 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde, entsprechend 0,0561 Grm. oder 8,62 p.C. Chlor, 0,00757 Grm. Eisenoxyd oder 0,00681 Grm. oder 1,05 p.C. Eisenoxydul und 0,19707 Grm. oder 30,30 p.C. Talkerde.

Die Resultate dieser Analysen sind in der folgenden Tafel kurz zusammengestellt.

	Siewert.		Geist.	
	I.	II.	III.	IV.
Chlor	8,32	8,75	8,30	8,62
Eisenoxydul	1,52	1,13	1,83	1,05
Talkerde	30,70	30,79	30,13	30,30

Nimmt man das Chlor in Form von Chlormagnesium in dem Boracite an, so ergiebt sich nach diesen Resultaten folgende Zusammensetzung desselben.

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
Chlormagnesium	11,14	11,71	11,11	11,54	11,37
Talkerde	26,00	24,86	25,45	25,43	25,68
Eisenoxydul	1,52	1,13	1,83	1,05	1,38
Verlust	61,34	62,30	61,61	61,98	61,57
	100	100	100	100	100

Das Eisenoxydul ist in dem Boracit offenbar als mit der Talkerde isomorph für diese eingetreten. Berechnet man daher die für das Mittel der vier Analysen gefundene Menge Eisenoxydul in Talkerde um, so erhält man als Zusammensetzung eines von Eisen freien Boracits folgende Zahlen:

Chlormagnesim	11,44
Talkerde	26,61
Verlust	61,95
	100

Es handelt sich nun darum, festzustellen woraus der Verlust besteht. Ausser den durch die Analyse ihrer Menge nach bestimmten Basen ist im Boracit nur Borsäure gefunden worden. Es könnte nun zweifelhaft sein,

ob er nicht, wie der Stasfurtit, eine kleine Menge chemisch gebundenen Wassers enthielt. Bei Versuchen den Gewichtsverlust zu bestimmen, den der Boracit beim Glühen mittelst eines Bunsen'schen Gasbrenners erleidet, zeigte sich, dass sein Gewicht dabei unverändert blieb, wenn man nicht all zu lange glühte. Man könnte freilich dagegen einwenden, dass das Eisenoxydul des Boracits, indem das Wasser fortginge in Eisenoxyd verwandelt, und dadurch der durch ersteren Umstand veranlasste Gewichtsverlust compensirt werde. Allein abgesehen davon, dass ich mich mehrmals davon überzeugt habe, dass in dem Glührückstande noch bedeutende Mengen Eisenoxydul zurückbleiben, konnte, wenn wir diess annehmen, die Menge des ausgetriebenen Wassers bei einem mittlern Gehalt von 1,38 p.C. Eisenoxydul im Boracite nur 0,15 p.C. betragen, eine Menge die zu gering ist, um auf die Formel des Boracits einen Einfluss ausüben zu können.

Um mich aber noch bestimmter von der Abwesenheit des Wassers im Boracit zu überzeugen, glühte ich das Pulver von 0,9 Grm. Boracit in einem trocknen Glasrohre. Es zeigte sich in der That freilich nur ein geringer Beschlag von Wasser. Nachträglich ergab sich aber, dass der zu diesem Versuche verwendete Boracit nicht in der im Eingang dieses Aufsatzes angegebenen Weise von anhängendem Gyps befreit worden war. In der That enthielt der Glührückstand Schwefelsäure, die daraus durch Wasser ausgezogen werden konnte, und nur eine sehr kleine Menge der Bergart, ein Stück von der Grösse einer Linse, aus der der Boracit ausgesucht war, gab einen bedeutend grössern Wasserbeschlag, als die 0,9 Grm. Boracit. Desshalb reinigte ich eine andere Portion Boracitkrystalle aufs Sorgfältigste, bis Wasser daraus keine Schwefelsäure mehr aufnahm, brachte sie dann, nachdem sie gepulvert und bei 110—120° getrocknet war, ebenfalls in ein Rohr und glühte sie. Die zu diesem Glühversuch verwendete Menge Boracit betrug 0,5 Grm. Ganz wasserfrei war allerdings auch dieser Boracit nicht. Allein der Anflug auf der innern Wand des Glases bildete nur einen äusserst schwachen Hauch, so dass in demselben nicht die

kleinsten Tröpfchen mit blossem Auge erkannt werden konnten. Die Menge war also so gering, dass sie als unwägbar angesehen werden kann. Dass sie es wirklich ist, ergeben die oben erwähnten quantitativen Versuche.

Weiter oben habe ich angegeben, dass wenn man den Boracit nicht zu lange glüht, er keinen Gewichtsverlust erleidet. In der That, glüht man ihn mittelst eines Bunsen'schen Brenners mehrere Stunden lang, so ist ein Gewichtsverlust deutlich zu bemerken, der jedoch nur allmählich stattfindet.

Hr. Siewert glühte 0,5528 Grm. des Boracits so lange, bis kein Gewichtsverlust mehr bemerkt werden konnte. Der geglühte Boracit wog nun nur noch 0,536 Grm. Es waren also 0,0168 Grm. oder 3,03 p.C. verflüchtigt worden.

Um nun zu untersuchen, ob hierbei Chlor fortgegangen sei, bestimmte Hr. Siewert die Zusammensetzung des Rückstandes, erhielt aber nur 0,1293 Grm. Chlorsilber, 0,0064 Grm. Eisenoxyd und 0,4609 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde, entsprechend 0,03197 Grm. oder 5,48 p.C. Chlor, 0,00576 Grm. oder 1,04 p.C. Eisenoxydul und 0,16563 Grm. oder 29,97 p.C. Talkerde.

Hieraus folgt entschieden, dass Chlor durch das anhaltende Glühen ausgetrieben worden ist. Nimmt man an, dass der Gewichtsverlust nur durch Austreibung von Chlor gegen Aufnahme von Sauerstoff stattgefunden habe, so würde der Chlorgehalt dieses Boracits 9,49 p.C. betragen, also fast ein Procent mehr, als im Mittel der vier oben angegebenen Analysen gefunden worden ist. Man könnte also diesen Ueberschuss für Wasser halten, der erst mit dem Chlor aus dem Mineral ausgetrieben werde. Allein abgesehen davon, dass wenn man unter dieser Voraussetzung und mit Zuhülfenehmen des Mittels der obigen vier Chlorbestimmungen (= 8,5 p.C.) den Wassergehalt des Boracits berechnete, dieser sich nur zu 0,92 p.C. ergeben würde, eine Menge, die schwer in die Formel des Boracits würde eingeführt werden können, so haben die qualitativen Versuche, die Gegenwart des Wassers durch

Glühen des Boracits im Rohr nachzuweisen, ergeben, dass ausser den gasförmigen und flüchtigen Stoffen die dabei ausgetrieben werden, auch ein fester Körper sublimirt, der sich als ein feiner weisser Hauch unterhalb der Stelle, wo sich das Wasser absetzt, an die Innenwand des Rohrs anlegt. Dieser feste Körper ist wahrscheinlich Borsäure, die zugleich mit dem entweichenden Chlor verflüchtigt wird. Die Menge des bei meinen Versuchen erhaltenen Sublimates war viel zu gering, um seine Natur feststellen zu können.

Hiernach bleibt kein Zweifel, dass der Boracit kein chemisch gebundenes Wasser enthält, dass er sich also eben dadurch von dem Stasfurtit, in welchem sich etwa 2 p.C. Wasser vorfinden, unterscheidet.

Sucht man nun unter der Voraussetzung, dass der bei den Analysen erhaltene Verlust allein aus Borsäure bestand, eine Formel für den Boracit festzustellen, so ist sie die folgende: $2(4BO_3 + 3MgO) + ClMg$. Denn diese Formel fordert folgende Zusammensetzung:

	Gefunden im Mittel.	Berechnet.
Chlormagnesium	11,44	10,63
Talkerde	26,61	26,87
Borsäure	61,95	62,50
	100	100

Abgesehen also von dem Gehalt an Wasser, welcher dem Stasfurtit eigenthümlich ist, hat der Boracit dieselbe Zusammensetzung wie jener. Die verschiedenen Eigenschaften dieser beiden Mineralien, namentlich ihre verschiedene Krystallgestalt erklären sich daher durch die nun nachgewiesene verschiedene Zusammensetzung. Der Stasfurtit ist nicht eine dimorphe Form des Boracit, sondern vielmehr ein wasserhaltiger Boracit.

Bei Vergleichung der gefundenen und berechneten Zahlen findet man, dass die Menge des gefundenen Chlors stets etwas zu hoch ist. Dasselbe fand aber auch bei der Analyse des Stasfurtits statt. Ich vermuthete daher, es könne in diesen Mineralien eine kleine Menge Jod oder Brom vorhanden sein. Allein als ich Stasfurtit in heisser *Salzsäure* löste, etwas Chlorwasser hinzufügte und die Lö-

sung mit Aether schüttelte, färbte sich die sich obenauf sammelnde dünne Aetherschicht durchaus nicht gelb. Mit kohlensaurem Natron geschmolzener Boracit verhielt sich fast eben so. Denn als die gepulverte Schmelze mit Alkohol ausgezogen, der beim Verdunsten des Alkohols bleibende Rückstand in Wasser gelöst und zu der Lösung einige Tropfen Salzsäure, dann Chlorwasser und endlich Aether hinzugesetzt wurde, färbte sich letzterer nach anhaltendem Schütteln zwar etwas gelblich, allein diese Färbung war so schwach, dass sie bei Anwendung von 0,5 Grm. Boracit kaum sicher erkennbar war. Ist daher auch vielleicht eine Spur Jod oder Brom in dem Boracit enthalten, so ist die Menge derselben doch so gering, dass dadurch ein Plus von 0,5 p.C. Chlor im Vergleich zur berechneten Menge nicht erklärt werden kann. Sollte diese übereinstimmend bei dem Stasfurtit und bei dem Boracit gefundene Differenz im Chlorgehalt von etwa 0,5 p.C. darauf hindeuten, dass das Atomgewicht des Bors noch nicht genau ermittelt ist?

XLVIII.

Ueber eine Bildungsfolge isomorpher Späthe in den Spatheisensteingängen bei Lobenstein in Reuss.

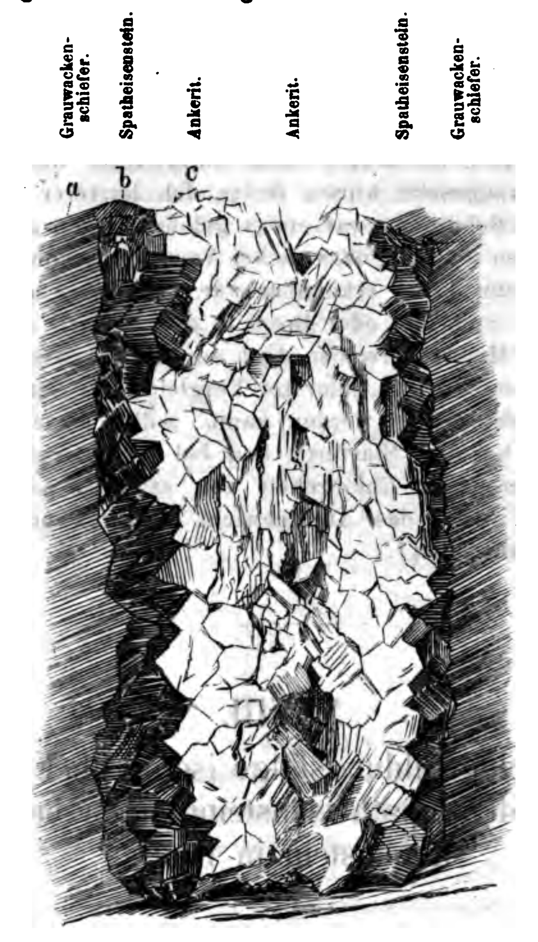
Von

R. Luboldt.

In Poggendorff's Annalen (Bd. CII, p. 485) habe ich die Untersuchung des Ankerits von Lobenstein veröffentlicht.

Ich habe nach dieser Zeit Gelegenheit gehabt, das ausgezeichnet klare Vorkommen des Ankerits in der Grube selbst zu beobachten. In dem umstehenden Holzschnitte No. I. habe ich versucht, ein Bild von einem

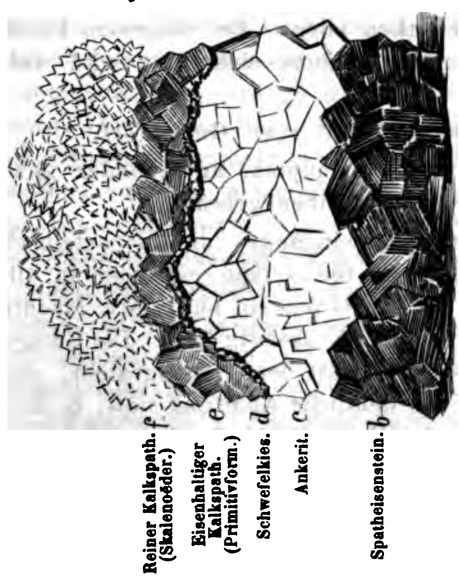
sich auskeilenden Gange zu entwerfen nach einem von dort mitgenommenen Gangstücke.



$\frac{2}{3}$ der natürlichen Grösse.

Der Gefälligkeit des Berggeschworenen Herrn Wagner verdanke ich eine Stufe von der Fundgrube „Pechofen" bei Lobenstein, welche vier verschiedene Späthe übereinander geordnet zeiget, welche die Auskleidung eines Drusenraumes bildeten. Der Holzschnit No. II. vermag vielleicht das Vorkommen deutlich zu machen.

$\frac{4}{5}$ der natürlichen Grösse.



b = Spatheisenstein, spec. Gew. 3,901.

Chemische Zusammensetzung:

$\dot{Fe}\ddot{C}$	87,90	p.C.
$\dot{Mn}\ddot{C}$	5,15	„
$\dot{Mg}\ddot{C}$	5,85	„
$\dot{Ca}\ddot{C}$	0,69	„

c = Ankerit, spec. Gew. 3,010.

Chemische Zusammensetzung:

$\dot{Ca}\ddot{C}$	51,61	p.C.
$\dot{Fe}\ddot{C}$	27,11	„
$\dot{Mg}\ddot{C}$	18,94	„
$\dot{Mn}\ddot{C}$	2,24	„

d = Schwefelkies, sehr dünne Schicht.

e = Eisenhaltiger Kalkspath, spec. Gew. 2,805.

Chemische Zusammensetzung:

$\dot{Fe}\ddot{C}$	3,23	p.C.
$\dot{Mn}\ddot{C}$	1,40	„
$\dot{Mg}\ddot{C}$	0,22	„
$\dot{Ca}\ddot{C}$	95,01	„

Beim Erhitzen zerspringt dieser Spath nicht, wie diess der Ankerit zu thun pflegt. Bei längerem Erhitzen wird er undurchsichtig, bräunt sich und wird vollkommen kaustisch.

f = Kalkspath, $\dot{C}a\ddot{C}$, spec. Gew. 2,712.

Die parallel der Hauptaxe an einander gewachsenen Skalenoëder sind zu Reihen geordnet.

Die Spatheisensteingänge im Lobensteinschen sind reine Spaltengänge. Sie setzen entweder in silurischem Thonschiefer oder in Grünstein auf. Ihre Mächtigkeit ist von wenigen Zollen bis dreissig Fuss. Die Gänge erscheinen fast verwachsen mit dem Nebengestein, doch findet auch häufig eine deutliche Ablösung statt, in diesem letztern Falle ist das Nebengestein mehr oder weniger zersetzt, was besonders in der oberen Teufe, wo der Spatheisenstein in Brauneisenstein verwandelt worden, statt hat.

Die Ausfüllung der Gänge ist wesentlich Spatheisenstein, der in der oberen Teufe in Brauneisenstein umgewandelt ist. Der häufigste Begleiter ist Ankerit. Andere accessorische Bestandtheile sind Schwefelkies, Kupferkies, Nickelglanz, Bleiglanz, Zinkblende, Kalkspath, Flussspath, Quarz.

Drusenräume von Haselnussgrösse ab bis zu einem Raume, in welchem 3—4 Mann Platz finden können, werden sehr häufig angetroffen. Auch Klüfte von mehreren Lachtern Länge und Höhe gehören nicht zu seltenen Erscheinungen.

Der Umstand, dass der Ankerit auch in der zersetzten oberen Teufe der Lobensteiner Eisenspathgänge als sich abgrenzende poröse Schicht erkennen lässt*), spricht dafür, dass die Ausscheidung des Ankerits aus der den Gang erfüllenden Flüssigkeit, welche nach Bildung des Eisenspaths eisenärmer geworden, stattgefunden hat. Der

---

*) Haidinger beschreibt in Poggendorff's Annalen Bd. XI, p. 190 in Brauneisenstein verwandelten steiermärkischen Ankerit als vom Aussehen eines Rhomboëder-Skelettes; gerade so zeigt sich der Ankerit in den Lobensteiner Eisenspathgängen.

Ankerit ist demnach nicht als ein Zersetzungsproduct des Spatheisensteins der oberen Teufe durch kalkreiche Wässer anzusehen, sondern als ein selbstständiges, dem Eisenspath folgendes Gangerzeugniss. Es haben sich die rhomboëdrisch krystallisirenden Carbonate je nach ihrer Löslichkeit früher oder später ausgeschieden, wie diess die Auskleidung des oben abgebildeten Drusenraumstückes klar zeigt. Die Krystallisation der Späthe war nur durch eine vorübergehende Schwefelkiesbildung unterbrochen, sie hat sehr ruhig und regelmässig stattgefunden. Man erkennt deutlich, dass die Flächen des einen Spaths denen des anderen parallel sind.

Der kohlensaure Kalk als das löslichste Carbonat hat sich zuletzt ausgeschieden, und zwar giebt er erst, nachdem er allein in der Flüssigkeit vorhanden den Reichthum seiner Formen zu erkennen; ausser Skalenoëdern finden sich auch verschiedene stumpfe Rhomboëder.

Die kaum 5 p.C. betragenden fremden Späthe in der Schicht *e* bedingen die Annahme des Grundrhomboëders des Kalkspaths.

XLIX.
Ueber Nachweisung kleiner Mengen von Arsenik und Jod mittelst des Jodgalvanometers.

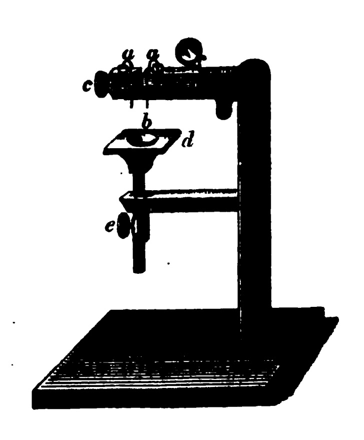
Von

Hofrath **Osann**.

(Aus dem X. Bde. der Verhandlungen der Würzburger phys.-med. Gesellschaft.)

Zur Nachweisung kleiner Mengen von Körpern auf galvanischem Wege eignet sich ganz besonders eine von mir angegebene Vorrichtung, welche ich schon mehrfach in meinen Aufsätzen in diesem Journale erwähnt

habe. Ich habe ihr den Namen Jodgalvanometer gegeben, weil ich mich derselben früher hauptsächlich bediente, um schwache Ströme durch Zersetzung von Jodkaliumstärke nachzuweisen. Der Apparat ist hier abgebildet. Die Abbildung giebt denselben zu $\frac{1}{8}$ der wirklichen Grösse. *aa* sind Platindrähte, deren umgebogene Enden in Näpfchen von Glas enden, welche dazu dienen, Quecksilber aufzunehmen. Die nach unten gekehrten Enden der Platindrähte befinden sich über einer Glasscheibe *b*, auf welche Stärkekleister, angefeuchtet mit Jodkalium, gebracht werden kann, wenn es sich darum handelt einen schwachen Strom durch Jodstärke-Reaction nachzuweisen. Ich habe gegenwärtig vorgezogen, an die Stelle einer Glasplatte ein Uhrschälchen anzuwenden, welches in eine Vertiefung in dem Tischchen *d* eingelassen werden kann. Das Tischchen *d* kann mittelst des Triebs *e* herauf und herunter bewegt werden. Die Schraube *c* dient dazu, die beiden Platindrähte von einander zu entfernen und beliebige Abstände zu nehmen. Dass dieser Apparat zu all' den Operationen gebraucht werden kann, bei welchen feine galvanische Zersetzungen vorgenommen werden sollen, ist selbstverständlich. Um diese besser beobachten zu können, ist zugleich eine Loupe angebracht, welche rechter Hand vom Tischchen sich befindet und hin und her bewegt werden kann. Man kann diesen Apparat zugleich sehr gut brauchen, um die Wirkung statischer Elektricität auf chemische Verbindungen nachzuweisen. Zu diesem Zweck steckt man einen Kupferdraht in eines der Quecksilbernäpfchen, in welche die Platindrähte *aa* enden und kehrt das freie zugespitzte Ende dem Conductor einer Elektrisirmaschine zu. In das andere Quecksilbernäpfchen wird ein zweiter Kupferdraht gesteckt, der mit seinem



freien Ende den Fussboden berührt und zur Ableitung dient. Jodkalium wird sogleich zersetzt. Von der gasentwickelnden Wirkung einfacher Ketten, die öfters in Zweifel gezogen worden ist, kann man sich hiermit leicht überzeugen. Man bringt in einem Platintiegel (der meinige ist 2" P. M. hoch und 1¾" weit) eine Mischung von 1 Gewichtsth. Schwefelsäure und 6 Gewichtsth. Wasser, schliesst die Oeffnung desselben mit einem Deckel von Pappe, in welchem ein amalgamirtes Zinkstängelchen steckt und verbindet *a* und *a* mit Leitungsdrähten, von welchen einer vom Zinkstängelchen, der andere vom Platintiegel ausgeht. Auf das Tischchen *d* wird nun ein Uhrschälchen gebracht, angefüllt mit käuflicher Salzsäure. Man schraubt es jetzt so weit in die Höhe, dass die beiden Platindrähte in dieselbe tauchen. Betrachtet man jetzt die beiden Drähte, so wird man deutlich eine Gasentwicklung von Wasserstoffgas an der negativen Elektrode wahrnehmen. An der positiven gewahrt man keine Entwicklung von Chlor, weil diess theils von der Flüssigkeit verschluckt, theils verwendet wird zur Auflösung des Platins. — Ich komme jetzt zu dem Verfahren, kleine Mengen von Arsenik und Jod mit diesem Apparat nachzuweisen.

1) Es wurden 0,0160 Grm. arsenige Säure in Stücken abgewogen, in eine Reibschale gebracht und zerrieben. Hierauf wurde eine entsprechende Menge verdünnte, etwas erwärmte Salzsäure zugegossen und damit so lange in Berührung gelassen, bis die arsenige Säure sich aufgelöst hatte. Zu dieser Flüssigkeit wasserhaltige Hydrothionsäure gebracht, gab eine sehr bemerkbare Reaction von gelbem Schwefelarsenik. Sie wurde jetzt mit Wasser so verdünnt, dass eine Probe davon genommen mit obiger Flüssigkeit nicht mehr reagirte. Es wurde jetzt ein Uhrgläschen von 1" 9‴ Durchmesser mit dieser Flüssigkeit gefüllt und im Jodgalvanometer der Wirkung des Stromes meiner kleinen Kohlenbatterie (siehe Verhandlungen Bd. VII, p. 105) ausgesetzt. An der negativen Elektrode war bald ein dunkler Beschlag von metallischem Arsenik wahrzunehmen. Es wurde nun ein kleines Uhrschälchen vom halben Durchmesser des vorigen genommen, mit Wasser,

dem ein paar Tropfen Salzsäure zugefügt waren, gefüllt und nachdem die Pole gewechselt worden waren und die frühere Kathode zur Anode gemacht war, durch in die Höheschraubung des Tischchens mit den Platindrähten so in Berührung gebracht, dass diese sich mit ihren Enden unterhalb des Spiegels der Flüssigkeit befanden. Der Metallbeschlag verschwand augenblicklich. Als jetzt zu dieser Flüssigkeit hydrothionsaures Wasser gesetzt wurde, entstand eine weiss-gelbliche Trübung von Schwefelarsenik.

2) Es wurden 0,0086 Grm. Jodkalium in 40 Grm. Wasser aufgelöst. Hiervon wurden ein paar Tropfen in ein Uhrgläschen gebracht und Stärkekleister zugefügt. Ein Tropfen rauchende Salpetersäure zugesetzt, gab sogleich eine starke violette Reaction. Nun wurden 60 Grm. Wasser zugesetzt. Von neuem geprüft, wie früher, fand noch Reaction statt, obwohl schwächer. Die Flüssigkeit wurde nochmals mit 100 Grm. Wasser gemischt. Sehr schwache Reaction. Wieder mit 50 Grm. Wasser verdünnt. Im ersten Moment, wo die Dämpfe der Untersalpetersäure damit in Berührung kamen, schwache grünliche Färbung, die aber sogleich wieder verschwand. Von dieser Flüssigkeit wurden 100 Grm. abgegossen und mit 200 Grm. Wasser vermischt. Diese Flüssigkeit zeigte keine Reaction, die auf Jod hätte schliessen lassen. Es wurde jetzt das schon vorher gebrauchte Uhrgläschen von angeführtem Durchmesser hiermit gefüllt und im Jodgalvanometer der Wirkung der Kohlenbatterie ausgesetzt. Es zeigte sich sehr bald ein blauer Anflug an der Anode. Die Wirkung ist besonders hervortretend, wenn man das Tischchen, worauf das Uhrschälchen sich befindet, herabschraubt. Man sieht dann an der Stelle, an welcher der Platindraht sich befand, eine violette Stelle.

L.
Maassanalytische Bestimmung des Quecksilbers.

Das ungünstige Urtheil, welches Mohr (Lehrb. der Titrirmethode) über die Bestimmung des Quecksilberoxyduls mittelst Jod fällt, ist nach Dr. C. W. Hempel (Ann. d. Chem. u. Pharm. CX, 176) durchaus ungegründet. Es lässt sich vielmehr das Quecksilberchlorür durch Jod sehr genau und leicht bestimmen und diese Methode ist sehr schätzenswerth, da sie auf alle Quecksilberoxydverbindungen auch anwendbar ist, insofern sie in Chlorür übergeführt werden können (s. dies. Journ. LXXV, 382).

Man kann sowohl mit Salzsäure übergossenes Quecksilberchlorür, als auch dasselbe ohne Zusatz von Salzsäure in Jodid überführen, im ersteren Fall ist ein bedeutender Ueberschuss der Jodlösung erforderlich und das entstandene Quecksilberjodid bleibt ungelöst, im zweiten Fall wendet man eine Lösung von 1 Aeq. Jod in 3 Aeq. Jodkalium an und dann geht das entstandene Jodid in Lösung: HgCl und $3KJ + J = 2(HgJ + KJ)$ und KCl. Das letztere Verfahren verdient vor dem erstern den Vorzug, da die Lösung neutral bleibt.

Wenn nun eine Quecksilberoxydverbindung so analysirt werden soll, so setzt man zu ihr die nöthige Menge Chlornatrium und Eisenvitriol und schliesslich Natronlauge bis zur alkalischen Reaction, rührt den Niederschlag gut um und digerirt mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, bis der schwärzliche Niederschlag weiss geworden ist. Durch Filtration entfernt man die Lösung und das auf dem Filter bleibende Quecksilberchlorür wird in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel mit einem bestimmten Maass der oben angegebenen Jodkaliumjodlösung bis zur völligen Lösung geschüttelt. Diess geschieht in wenigen Augenblicken. Dann tröpfelt man in die braune Lösung so lange titrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron, bis alle Färbung verschwunden ist, verdünnt hierauf mit

Wasser und titrirt dann einen aliquoten Theil nach Zusatz von Stärkelösung mit der Jodlösung aus. Hierbei ist es ein grosser Vorzug, dass nach dem Zusatz von unterschwefligsaurem Natron die Arbeit unterbrochen werden kann, ohne dass selbst nach längerer Zeit (14 Tage) die Flüssigkeit sich verändert hätte.

In der Quecksilberlösung dürfen Gold- und Silbersalze nicht anwesend sein, weil auch das Chlorsilber durch Eisenvitriol und Natron reducirt und durch Jod in Jodmetall verwandelt wird. Uebrigens werden ja auch gerade diese beiden Salze von selbst durch den ersten Zusatz von Eisenvitriol und Kochsalz entfernt, gleichzeitig natürlich auch Blei- Baryt- und Strontiansalze.

Früher hatte der Verf. schon eine auf der Anwendung des übermangansauren Kalis beruhende Titrirmethode des Quecksilbers vorgeschlagen (s. dies. Journ. XXXV, 382) gegen welche sich Mohr (a. a. O. p. 131) verwerfend ausspricht. Der Verf. wundert sich darüber, da er schon vor dem Erscheinen des Lehrbuchs Mohr auf die Ursache des Misslingens der Versuche, auf denen das Verwerfungsurtheil beruht, aufmerksam gemacht hatte.

LI.

Ueber die Zucker bildende Thätigkeit der Leber.

Durch eine grosse Anzahl von eignen Versuchen ist F. W. Pary zu dem Schluss gelangt, dass der in der Leber angetroffene Zucker erst nach dem Tode des Thieres sich gebildet hat. (Philos. Mag. (4) XVII, No. 112. p. 142).

Mehr als sechszig Beobachtungen zeigten, dass das aus dem rechten Ventrikel eines lebenden und ruhigen Thieres abgezapfte Blut kaum Spuren von Zucker enthielt, dagegen reichliche Mengen, wenn das Blut kurz nach dem Tode durch einen feinen Einschnitt in den

Ventrikel entnommen war. Daraus liess sich schliessen, dass ein ähnlicher Contrast in dem Zucker bildenden Organ, der Leber, vorhanden sein werde und um diess nachzuweisen kam es nur darauf an, ein Reagens zu suchen, welches auf den in Zucker umzuwandelnden Stoff — der Verf. nennt ihn *Hepatin* — derartig einwirkte, dass die Leber nach dem Tode ihn nicht in Zucker umwandeln konnte. Als ein solches geeignetes Reagens bewährte sich eine concentrirte Kalilösung, die unmittelbar nach der Tödtung in die Pfortader eingespritzt wurde. In der That enthielt — so behandelt — die Leber kaum eine nachweisbare Menge Zucker, hatte man dagegen die Einspritzung nur kurze Zeit nach dem Tode verzögert, so erhielt man die bisher beobachteten starken Reactionen auf Zucker. Am augenfälligsten und schlagendsten war das Experiment, wenn blos ein Theil des Organs mit Kalilösung injicirt wurde.

Aehnlich wie das Alkali wirkt plötzliche Wärmeentziehung. Von der Leber eines Hundes wurde unmittelbar nach der Tödtung ein Stück abgeschnitten und in eine Frostmischung von Eis und Kochsalz gebracht, während das andere Stück noch eine Zeitlang im Körper des Thieres verblieb; letzteres enthielt dann 2,96 p.C. Zucker (ausgezogen mit Weingeist), ersteres kaum eine nachweisbare Spur.

Eine Bestätigung der ausgesprochenen Ansicht findet der Verf. in dem von Bernard beschriebenen aber anders erklärten Versuch der Zertheilung (Verletzung) des Rückenmarks in der untern Gehirnregion. Ist das Wetter kalt oder mässig warm, so folgt auf diese Operation allmähliche Temperaturerniedrigung und tödtet man hierauf das Thier, wenn seine Körperwärme bis auf $21\frac{1}{3}^{0}$ C. gesunken ist, so findet man in der Leber keinen Zucker, einige Zeit später aber sehr viel Zucker. Wird aber das Thier nach der Operation in einer künstlichen Wärme von der gewöhnlichen Höhe erhalten, so ist die Leber nach dem Tode eben so zuckerreich, als wenn das Thier unmittelbar ergriffen und getödtet wäre.

Dasselbe wie durch Theilung des Rückenmarks er-

reicht man an Kaninchen durch Einölung der Haut und Erkältung des Thieres. Eben so ist bei kräftigen Fröschen die An- oder Abwesenheit von Zucker in der Leber bedingt durch die Temperatur, welche beim Sterben des Thieres vorhanden war.

Der Gehalt der Leber an Hepatin ist bei den Hunden grösser bei vegetabilischer als bei animalischer Kost und nimmt zu, wenn Zucker unter das Futter gemischt wird. Das relative Gewicht der Leber bietet entsprechende Schwankungen dar, die mit der Menge des vorhandenen Hepatins in Uebereinstimmung stehen. Von eilf Hunden, blos mit thierischer Nahrung gefüttert, wog die Leber $\frac{1}{30}$ vom Gewicht des Thieres und von 8 Lebern betrug der procentige Gehalt an Hepatin 6,97. Fünf Hunde wurden einige Tage vor der Tödtung auf rein vegetabilische Kost gesetzt, das Gewicht ihrer Leber war $\frac{1}{15}$ von dem des Thieres und in 3 Lebern war der procentige Gehalt an Hepatin 17,23. Die Hunde, die nebst ihrem animalischen Futter täglich $\frac{1}{4}$ Pfund Rohrzucker bekamen, lieferten $\frac{1}{16}$ ihres Gewichts an Leber und in diesen betrug der Hepatingehalt 14,5 p.C. (Der Verf. hat nicht angegeben, auf welche Art die quantitative Ermittelung des Hepatins geschah.)

Es ist unbekannt, warum das Hepatin im lebenden Körper der Umwandlung in Zucker widersteht, während es bei erhöhter Temperatur im todten Körper so schnell verwandelt wird. Sein Verhalten ausser dem Körper ist folgendes: In Berührung mit Speichel geht es sogleich in Zucker über, aber bei Anwesenheit von wenig Säure, Alkali oder kohlensaurem Alkali bleibt es eine Zeit lang unverändert.

Im defibrinirten Blut des rechten Ventrikels lässt sich kaum 0,047—0,073 p.C. Zucker nachweisen und dieser rührt wahrscheinlich her von einer geringen Menge Hepatin, welches aus dem Lebergewebe durch das circulirende Blut mit fortgerissen wird, denn wenn eine Stockung der Circulation eintritt, dann ist Zuckergehalt sehr auffallend bemerkbar und wenn man Hepatin in das Circulationssystem

einführt, so wird bei hinreichender Menge desselben sogar der Urin diabetisch.

Wird bei einem getödteten Thier die Respiration künstlich unterhalten, so nimmt das Blut den aus Hepatin entstandenen Zucker mit weg, die Nieren scheiden ihn aus und der Urin ist stark zuckerhaltig.

LII.

Ueber das Verhalten der Gerbsäure gegen Aether und Wasser.

Von

R. Luboldt.

Im Wasserbade getrocknete Gerbsäure verliert im Chlorzinkbade bei 150° behandelt 10—12,85 p.C. Wasser*), welches keinen brenzlichen Beigeruch zeigt. Die bedeutende Differenz in den Wassermengen rührt daher, dass die Gerbsäure mit 10 p.C. Verlust (nach der Pelouze'schen Methode bereitet) locker war, dagegen die Gerbsäure mit 12,85 p.C. Verlust (durch Abdampfen einer wässrigen Lösung erhalten) sehr compact.

Bei 150° getrocknete Gerbsäure bleibt mit dem zehnfachen *absoluten* Aethers pulverförmig, während der überstehende Aether 2,08—3,11 p.C. feste Bestandtheile aufnimmt. Der Rückstand dieser ätherischen Lösung giebt mit Wasser eine gelbgrüne, opalisirende Auflösung. Die Ursache des Opalisirens sind Spuren von Fett und Harz, welche sich unter dem Mikroskope als sehr kleine Kügelchen zeigen: mit Aether geschüttelt verschwinden sie. — Der ätherische Auszug der Gerbsäure enthält ferner ausser den eben erwähnten geringen Antheilen von Fett und Harz, und ausser Gerbsäure, welche vorwaltet, Gallussäure und Ellagsäure. Die letztere Säure befindet sich beson-

*) Pelouze giebt in seiner Formel 12,75 p.C. Wasser = 3HO.

ders in der mittelst alkoholhaltigem Aether bereiteten Gerbsäure; nur der Rückstand des Auszuges mit Aether solcher Gerbsäure, 2,08—3,11 p.C. betragend, giebt mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. sogleich eine intensiv roth gefärbte Lösung.

Zur Bereitung möglichst reiner Gerbsäure empfiehlt sich demnach die wiederholte Behandlung der bei 150° getrockneten Gerbsäure mit absolutem Aether, obschon ein Verlust an Gerbsäure unumgänglich ist.

Jede Spur Wasser, welche im Aether oder in der Gerbsäure enthalten, oder welche man absichtlich zu dem Gemische von Gerbsäure und Aether zufügt, ändert das Verhalten der Gerbsäure zum Aether; die vom Wasser befreite Gerbsäure nimmt begierig Wasser auf; das entstandene Gerbsäurehydrat giebt mit nahe gleichen Theilen Aether eine syrupdicke Flüssigkeit, über welcher der überschüssig zugesetzte Aether sich befindet. Hat man nicht genug Wasser zugesetzt, so bildet die Gerbsäure mit dem Wasser und Aether eine zähe Masse.

Die erwähnte syrupdicke Flüssigkeit ist die bekannte unterste Schicht, welche man bei Darstellung der Gerbsäure nach der Pelouze'schen Methode erhält. Dieselbe charakteristische Schicht bekommt man auch, wenn man nach dem Mohr'schen Verfahren das Galläpfelpulver mit einem Gemisch von drei Theilen Aether und einem Theil 90 p.C. Alkohol auszieht, und den alkoholisch ätherischen Auszug mit einem Drittheil seinem Gewichte nach Wasser behandelt. Bei dem ersten Schütteln mit Wasser nahmen 5 Theile Wasser 1 Theil des Auszuges auf, bei der zweiten Behandlung mit Wasser 7 Theile Wasser 1 Theil, bei der dritten Behandlung 9 Theile 1 Theil. Bei der ersten und zweiten Behandlung mit Wasser entstanden blos zwei Schichten, eine untere wässrige, eine obere ätherische.

Die unterste Schicht der beiden Behandlungen wurde jede für sich der Destillation unterworfen. Es wurden erhalten

	von 1.		von 2.
20 p.C. Destillat	0,860.	20 p.C. von	0,805.
10 „ „	0,930.	10 „ „	0,910.

Die Destillate rochen stark nach Aether. Die höhern specifischen Gewichte der Destillate von 1. als deren von 2. beweisen (wie zu erwarten stand), dass das Wasser zuerst den Alkohol löst. Das Nichtmehrvorhandensein von Alkohol in dem ätherischen Auszuge erklärt das eigenthümliche Verhalten des Letzteren bei der dritten Behandlung mit Wasser. Es entstehen anfangs nur zwei Schichten, eine obere grüngefärbte, dünnflüssige, spec. Gew. 0,752, welche sich sehr rasch von der darunter befindlichen undurchsichtigen rehfarbenen Flüssigkeit trennt. Diese untere Schicht blieb constant trübe, während drei Tagen bei einer Temperatur von 15°, und erst bei einer Temperatur von 25—28° trennte sie sich rasch in zwei klare Schichten:

1. eine untere hellbraune vom spec. Gew. 0,995 mit 6 p.C. Gerbsäure und 11 p.C. eines Destillats vom spec. Gew. 0,805, Wasser, Aether, Alkohol enthaltend.

2. eine darüber befindliche syrupdicke Schicht, spec. Gew. 0,990, bestehend aus

45,13 p.C. Destillat von 0,735 = Aether (incl. 4 p.C. Verlust).
14,60 „ Wasser (im Chlorzinkbade erhalten).
40,27 „ Gerbsäure.

Bei einer vierten Behandlung des ätherischen Auszuges mit Wasser trat eine andere Reihenfolge der Schichten ein:

unten: die syrupdicke Schicht, spec. Gew. 1,020,
mitten: die wässrige hellbraune Schicht, spec. Gew. 0,990,
oben: die grüne ätherische Schicht, spec. Gew. 0,745.

Die oberste Schicht giebt 3,9 p.C. festen Rückstand, Fett, Harz etc.; an Gerbsäure sind 2 p.C. darin, welche mit Wasser ausgezogen werden können, an Chlorcalcium giebt diese Schicht 2 p.C. Wasser ab.

Die mittlere Schicht giebt 12,5 p.C. eines Destillats von 0,840 Wasser, Aether, Alkohol. Der Rückstand ist Wasser mit 6 p.C. Gerbsäure.

Die untere syrupartige Schicht enthält

41,05 Gerbsäure
16,20 Wasser
42,75 Aether spec. Gew. 0,733 einschliesslich 4,5 p.C. Verlust.

Die untere Schicht, welche sich erst in dem fünffachen Wassers von 18° vollständig löste, wurde für sich eingedampft.

Im Ganzen wurden 42 p.C. Gerbsäure erhalten.

Das eigenthümliche Verhalten der Gerbsäure gegen Aether und Wasser, die Entstehung der verschiedenen Schichten, der gegenseitige Austausch der Plätze der unteren und mittleren Schicht bei den beiden letzten Behandlungen mit Wasser, beruhend auf der geringen Verschiedenheit der specifischen Gewichte der so verschieden zusammengesetzten Schichten veranlasste mich zur Begründung meiner Vermuthung, dass hier das Löslichkeitsverhältniss des Aethers in Wasser und des Wassers in Aether eine Rolle spiele, noch folgende Versuche anzustellen.

1) Eine Lösung von 100 Grm. Gerbsäure in 100 Grm. Wasser wurde mit 150 Grm. Aether versetzt. Ich erhielt so nach tüchtigem Schütteln und ruhigem Stehenlassen bei 18° drei Schichten:

Die untere syrupdicke Schicht betrug dem Raume nach die Hälfte der ganzen Flüssigkeit.

Die mittlere braune Schicht nahm genau den Raum der 100 Grm. Wasser (100 C.C.) ein.

Die oberste gelbgrünliche Schicht nahm die Hälfte des Raumes vom angewandten Aether ein.

Aus den einzelnen Schichten wurde im Wasserbade der Aether abgezogen, darauf im Chlorzinkbade bei 150° das Wasser. Zu jeder Analyse wurden 25 C.C. angewendet, welche selbstverständlich genau ausgewogen wurden.

Es enthielt

	1. Die unterste Schicht. Spec. Gew. 1,070.	2. Die mittlere Schicht. Spec. Gew. 1,020.	3. Die obere Schicht. Spec.G. 0,752.
Gerbsäure	40,5 p.C.	14,15 p.C.	fester Rückst. 3,11
Aether (incl. Verl.)	42,2 „ (0,729).	10,09 (0,733)	v. 0,727 95,39
Wasser	17,3 „	75,76 p.C.	1,50

Der Verlust an Aether bei 1. betrug 5 p.C.; bei 3. 8 p.C. Die Temperatur der umgebenden Luft war 22°.

2) In ein getheiltes 250 C.C. fassendes Rohr, welches gut verstöpselt wurde, brachte ich

20	Grm.	Gerbsäure
39	„	Aether (0,725)
20	„	Wasser

schüttelte tüchtig um, bis sich alles gelöst hatte. Es schieden sich bei 21° sehr rasch drei vollkommen klare Schichten.

Bei einer Temperatur von 14,5° gelang es mir, durch wiederholtes kräftiges Schütteln die untere Schicht Aether aufnehmen zu machen, während die mittlere wässrige Schicht constant blieb. Die obere Schicht nahm an Volumen ab in dem Maasse als die untere zunahm, wie diess folgende Zahlen beweisen:

Untere Schicht:	C.C.	30	33	35	36	36,5	36,5
Mittlere „	„	20	20	20	20	20	20
Obere „	„	24	21	19	18	17,5	17,5

Die untere Schicht vom letztmaligen Schütteln hatte folgende Zusammensetzung:

38,15	p.C.	Gerbsäure.
48,90	„	Aether.
12,95	„	Wasser.

Zur vollkommenen Lösung der unteren Schicht wurde in Portionen von 10 C.C. Wasser zugesetzt und jedesmal tüchtig geschüttelt. Es wurde 11 Mal so viel Wasser als die untere Schicht betrug gebraucht. Die obere ätherische Schicht verschwand dabei bis auf $\frac{1}{6}$ ihres ursprünglichen Raumes. Wurde dagegen die unterste Schicht mit einer Pipette herausgenommen, so zeigte sie sich in 4,5—5,5 Th. Wasser löslich. Laues Wasser löst mehr und rascher als kaltes. Daraus geht hervor, dass man bei Bereitung der Gerbsäure (nach der oben angegebenen modificirten Mohr'schen Methode) vor einer weiteren Behandlung der untersten Schicht, die entstandene obere grüne (95 p.C. Aether haltend) zu entfernen hat, um durch das zugesetzte Wasser nur den Aether der unteren Schicht zu lösen, denn das zugesetzte Wasser löst von der unteren Schicht nur so viel auf, als es darin enthaltenen Aether zu *lösen*

vermag. Mit Aether gesättigtes Wasser löst nur $\frac{1}{50}$ der untersten Schicht.

10 Gewichtstheile Wasser lösen bekanntlich einen Gewichtstheil Aether.

Aus den oben angegebenen Versuchen geht hervor, dass 10 Gewichtstheile Wasser, je nach der Temperatur 0,8—1,0 Gewichtstheil Aether, welche in der syrupdicken Flüssigkeit enthalten sind, zu lösen vermögen.

Die drei Schichten, welche so leicht aus Gerbsäure, Wasser und Aether erhalten werden, sind mithin:

1) Aether in Gerbsäurehydrat gelöst (analog der Lösung von Wasser in Benzoësäurehydrat), je nach der Temperatur mehr oder weniger Aether enthaltend.

2) Gerbsäurehydrat in ätherhaltigem Wasser.

3) Gerbsäurehydrat in wasserhaltigem Aether, zugleich Fett, Harz, Gallussäure, Ellagsäure etc.

LIII.
Thiacetsäure und Schwefelbuttersäure.

Die von Kekulé zuerst beschriebene Thiacetinsäure (s. dies. Journ. LXII, 462) hat Dr. C. Ulrich (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 272) von Neuem nach derselben Methode dargestellt und mehrere Salze derselben untersucht.

Die beste Gewinnungsart ist die Digestion gleicher Aequivalente von Eisessig und fünffach Schwefelphosphor in einem Apparat, worin die Dämpfe sich wieder verdichten können, bei gelinder Wärme. Wenn die Masse nicht mehr schäumt, destillirt man und fractionirt schliesslich das röthliche Destillat, welches aus Essigsäure, Schwefel und Thiacetsäure besteht, bei dem Siedepunkt der Säure. Dieser ist 93° C. Man erhält etwa 20 p.C. von dem Eisessig an Ausbeute.

Die Säure ist farblos, von 1,074 spec. Gew. bei + 10° C. wird bei —17° C. noch nicht fest und hat bei 180° eine Dampfdichte = 2,465 (berechnet 2,631, die Substanz war

zum Theil zersetzt), bei 125° = 3,04 (zu hoch, also wie Essigsäure sich verhaltend).

Wird die Thiacetsäure in zugeschmolzener Röhre bis 200° C. erhitzt, so scheiden sich Schwefelkrystalle aus, es entweicht Schwefelwasserstoff und beim Destilliren geht ein in Wasser untersinkendes Oel mit nur 6 p.C. Schwefelgehalt über. — Chlorgas zersetzt die Säure in Chlorschwefel, Salzsäure und Chloracetyl, Salpetersäure von 1,34 beim Erwärmen unter Explosion, rauchende Salpetersäure thut dasselbe schon in der Kälte. Concentrirte Schwefelsäure veranlasst Entbindung von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure und Abscheidung von Schwefel.

Schwefelacetyl-Schwefelkalium, $KS + C_4H_3O_2S$, bildet kleine farblose Krystalle, leichtlöslich in Wasser und Alkohol, bei 100° beständig. Man gewinnt sie durch Verdampfen einer Lösung von kohlensaurem Kali in der Säure.

Schwefelacetyl-Schwefelnatrium, wie das vorige Salz bereitet, bildet farb- und geruchlose Krystallblättchen, $NaS + C_4H_3O_2S + \dot{H}$, die in Alkohol leicht löslich sind.

Das *Ammoniumsalz* schiesst in sehr zerfliesslichen Krystallen an, wenn in wasserfreie Thiacetsäure Ammoniakgas eingeleitet wird.

Das *Baryumsalz* erhält man aus der mit Baryterde fast abgesättigten Säurelösung in farblosen Prismen $BaS + C_4H_3O_2S + 3\dot{H}$, die in Alkohol sich lösen und bei 100° einen Theil Krystallwasser verlieren.

Das *Strontiumsalz* bildet rhombische Krystalle, $SrS + C_4H_3O_2S + 3\dot{H}$, die sich bei 120° noch nicht zersetzen.

Das *Calciumsalz* schiesst in kleinen farb- und geruchlosen Krystallen an, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren.

Das *Magnesiumsalz* ist zähe und zerfliesslich.

Das *Quecksilbersalz*, durch Fällen von Quecksilberchlorid mittelst des Kaliumsalzes erhalten, scheidet sich als weisser Niederschlag aus, der bald schwarz wird.

Das *Silbersalz*, auf ähnliche Art wie das vorige dargestellt, zersetzt sich noch schneller als dieses. Auch das *Kupfersalz* ist nicht rein zu erhalten.

Eisenoxydhydrat löst sich in Thiacetsäure mit grünlicher Farbe und bei gelindem Erhitzen scheidet sich Schwefeleisen aus. Eisenchlorid, mit einem thiacetsauren Salz vermischt, bleibt anfangs klar und trübt sich erst später durch einen gelben Niederschlag.

Mit Anilin zersetzt sich Thiacetsäure sogleich unter Schwefelwasserstoffentwickelung und der Krystallbrei enthält Acetylanilid, $C_4H_3O_2, C_{12}H_6N$.

Schwefelbuttersäure

lässt sich auf analoge Art wie Thiacetsäure gewinnen. Aus dem röthlichen Destillat erhält man durch Fractionirung bei 130° die Säure rein. Dieselbe ist farblos, von widerwärtigem Geruch, siedet bei 130° C., löst sich wenig in Wasser, leichter in Weingeist, löst Schwefel auf. Sie besteht aus $C_8H_7O_2S + HS$, in 100 Th.

		Berechnet.
C	46,04	46,15
H	8,37	7,69
S	30,12	30,76

Durch Fällung von Bleizucker mit der Säure bildet sich ein weisser Niederschlag, $PbS + C_8H_7O_2S$, der aus viel heissem Wasser in farblosen Krystallen sich ausscheidet, aber leicht sich zersetzt und schwärzt.

Valeriansäure liefert eine ähnliche Schwefelverbindung, die einen noch schlimmeren Geruch als die vorige besitzt.

Aus der Benzoësäure oder dem benzoësauren Aethyloxyd liess sich durch Schwefelphosphor keine Schwefelverbindung erhalten.

LIV.

Einige Metamorphosen des Acetons.

Zur Aufklärung der bisherigen vielfältigen Widersprüche über mehrere Zersetzungsproducte des Acetons hat Dr. R. *Fittig* eine Reihe von Versuchen ausgeführt (Ann. d. Chem.

u. Pharm. CX, 23), deren Resultate wir nachstehend mittheilen.

Paraceton. Diese isomere Modification des Acetons kann, wie es scheint, wasserfrei erhalten werden, meistens aber ist sie mit Krystallwasser verbunden. Die Methoden der Darstellung beider sind aber verschieden von einander und es ist nicht möglich, aus dem wasserhaltigen das wasserfreie zu gewinnen.

Die *wasserfreie* Verbindung bildet sich bisweilen bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Aceton. Als nämlich, um Städeler's Basis Acetonin darzustellen, Aceton mit Ammoniakgas gesättigt und mehrere Tage in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt war, schieden sich aus der syrupsdicken Flüssigkeit, die nach Abdestillation des überschüssigen Acetons längere Zeit an der Luft gestanden hatte, grosse durchsichtige quadratische Tafeln aus, die luftbeständig waren, und aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt die Zusammensetzung $C_6H_6O_2$ hatten (C 61,8, H 10,8, berechnet C 62,1, H 10,3). Die Krystalle schmelzen bei ungefähr 50°, lösen sich leicht im Wasser, Weingeist und Aether und verwandeln sich bei 250° in zugeschmolzenen Röhren in ein gelbes dickflüssiges Oel. — Städeler's Acetonin konnte bei keinem dieser Versuche nachgewiesen werden; die Krystalle, welche die salzsaure Lösung des Syrups mit Platinchlorid lieferte, waren nichts anderes als Platinsalmiak und die aus der oxalsauren Lösung nichts als Oxalsäure.

Die *wasserhaltige* Verbindung entsteht bei der Behandlung des Acetons mit Natrium. Der Verf. hatte die Absicht, die Verbindung $C_6H_5NaO_2$ darzustellen und aus dieser mittelst Jodäthyl eine äthylirte Verbindung analog der von Ebersbach aus dem Valeral gewonnenen (s. dies. Journ. LXXV, 206). Als aber die aus Aceton und Natrium entstehende breiartige Verbindung mit Jodäthyl destillirt wurde, ging letzteres zuerst allein über und bei verstärkter Hitze ein gelbliches dickes Oel, welches zu Krystallen erstarrte. Dasselbe bildete sich auch bei Destillation der breiartigen Verbindung ohne Zusatz von Jodäthyl. Durch wiederholte Destillation können die Krystalle nicht rein

erhalten werden, wohl aber durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Sie scheiden sich in grossen wasserhellen quadratischen Tafeln aus, die bald verwittern aber nie vollständig ihr Krystallwasser abgeben, ohne selbst zu verdunsten. Die Krystalle bestehen aus $C_6H_6O_2 + 6\dot{H}$. Auch durch Destilliren über geschmolzenes Chlorcalcium kann man sie nicht entwässern, denn sie verflüchtigen sich erst bei einer Temperatur, bei welcher Chlorcalcium das aufgenommene Wasser wieder abgiebt. Ihr Schmelzpunkt ist 42°, ihr Siedepunkt 200°, sie lösen sich leicht in Weingeist und siedendem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und noch schwieriger in Aether. Mit sauren schwefligsauren Alkalien verbinden sie sich nicht.

Mesityloxyd. Die Entstehung des Mesityloxyds und Mesitylens durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton ist hinreichend festgestellt, ob auch durch Einwirkung von Kali oder Kalk, war bisher noch zweifelhaft. Die Versuche des Verf. weisen aus, dass dabei in der That Mesityloxyd und ausserdem eine dem Xylitöl Löwig's und Weidmann's ähnliche Verbindung neben andern unbekannten Producten entstehen.

Wenn gebrannter Marmor, mit reinem Aceton eben bedeckt, in gut verschlossenen Gefässen längere Zeit stehen gelassen wird, so erhält man beim Destilliren eine Flüssigkeit, welche durch Fractionirung leicht in zwei Antheile zerlegt werden kann. Von diesen siedet der eine unter 150°, der andere über 200°. Aus ersterem lässt sich durch oft wiederholte Destillation fast die Hälfte auf den constanten Siedepunkt 129° bringen, während bei letzterem diess nicht ganz gelingt.

Die Substanz von 129° Siedepunkt (corrigirt 131°) ist identisch mit Kane's Mesityloxyd, welches Kane nicht völlig rein untersucht hat. Das reine Präparat ist farblos wasserklar, riecht stark nach Pfeffermünze, löst sich nicht in Wasser, aber in jedem Verhältniss in Weingeist und Aether, hat bei 23° ein spec. Gew. = 0,848 und eine Dampfdichte = 3,67 (berechnet 3,39). Die Zusammensetzung ist $C_{12}H_{10}O_2$, in 100 Th.

			Berechnet.
C	73,1	73,2	73,4
H	10,3	10,4	10,2
O	—	—	16,4

Salpetersäure verwandelt Mesityloxyd in eine braune zähe Masse, die nicht in Wasser, leicht in Weingeist löslich ist.

Chlor substituirt im Mesityloxyd 2 At. H und bildet ein anfangs farbloses, dann sich bräunendes Oel, $C_{12}H_8Cl_2O_2$, welches nicht unzersetzt destillirbar ist.

Mit zweifach-schwefligsauren Alkalien verbindet sich Mesityloxyd nicht und dadurch unterscheidet es sich von dem ihm isomeren Dumasin.

Phoron (?). Wenn der über 200° siedende Antheil des Products von der Einwirkung des Kalks auf Aceton oft fractionirt wird, so erhält man keine Flüssigkeit von ganz constantem Siedepunkt und ganz farblos. Zwischen 210 und 220° geht am meisten über und demnächst zwischen 220 und 230°. Diese beiden Antheile sind, abgerechnet kleine fremdartige Beimengungen, wohl nach der Formel $C_{18}H_{14}O_2$ zusammengesetzt und nicht, wie Völckel meint, aus $C_{12}H_9O$, d. h. Löwig-Weidmann's Xylitöl. Die Analyse ergab in 100 Th.

	Siedepunkt. 210—220.	Siedepunkt. 220—230.	Berechnet.
C	77,6	78,0	78,3
H	10,2	9,8	10,2

Der Verf. hält sie für identisch mit Phoron, behält sich jedoch vor, durch weitere Untersuchungen diese Identität ausser Zweifel zu setzen. Bei dieser Gelegenheit wird sich auch ergeben, ob das aus Phoron mittelst Phosphorsäure entstehende Zersetzungsproduct Cumol oder nicht vielmehr Mesitylen sei.

Nach den vorstehenden Versuchen wirken demnach die Alkalien wie die Schwefelsäure wasserentziehend auf das Aceton, aber je nach der Menge des entzogenen Wassers sind die Producte verschieden. Die Reihe der auf diese Weise bis jetzt erhaltenen Verbindungen ist, wenn man Schweizer-Weidmann's Xylitnaphtha (als

aus Xylit d. h. unreinem Aceton entstanden) die Formel Völckel's $C_{12}H_{11}O_3$ zutheilt, folgende

		Siedepunkt.
Xylitnaphtha	$C_{24}H_{22}O_6 = 4.C_6H_6O_2 - 2\dot{H}$ (Völckel.)	100—120°
Mesityloxyd	$C_{12}H_{10}O_2 = 2.C_6H_6O_2 - 2\dot{H}$ (Fittig).	131°
Mesitylen	$C_{18}H_{12} = 3.C_6H_6O_2 - 6\dot{H}$ (Hofmann.)	155—160°
Phoron (?)	$C_{18}H_{14}O_2 = 3.C_6H_6O_2 - 4\dot{H}$ (Fittig).	210—220°
Xylitöl	$C_{24}H_{18}O_2 = 4.C_6H_6O_2 - 6\dot{H}$ (Löwig-Weidmann).	über 200°

Bichloraceton. Dieser schon von Kane unter dem Namen Mesitchloral beschriebene Körper wird durch Einwirkung von trocknem Chlor auf reines wasserfreies Aceton im zerstreuten Licht gewonnen. Die Reaction ist so heftig, dass das Aceton anfangs gut gekühlt werden muss. Wenn keine Einwirkung mehr merkbar ist, wäscht man das erhaltene Oel mit kaltem Wasser, entwässert mittelst Chlorcalcium und unterwirft der Destillation. Zwischen 110 und 175° geht fast alles über, zuletzt mit gelblicher Farbe. Nach mehrmaligen Rectificationen geht der grösste Theil des Products bei 120° über und dieser hat die Zusammensetzung $C_6H_4Cl_2O_2$, in 100 Th.

			Berechnet.
C	29,1	29,7	28,1
H	3,6	3,7	3,1
Cl	56,2	55,4	55,9

Das Bichloraceton hat etwas andere Eigenschaften als Kane ihm beigelegt. Es ist farblos klar und völlig unverändert flüchtig, von durchdringendem die Augen zu Thränen reizendem Geruch, unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss in Weingeist und Aether löslich. Dampfdichte = 4,32 (berechnet 4,39). Siedepunkt (corrigirt) 121,5°. Spec. Gew. 1,236 bei 21°. Es wirkt so ätzend auf die Haut wie wenige Körper. Durch Aetzalkalien und Barythydrat, auch durch trocknes Ammoniak wird es unter Bildung von

Chlormetallen zersetzt, es entstehen dabei schwarze theerartige Massen.

Mit saurem schwefligsauren Natron liefert das Bichloraceton perlmutterglänzende Blättchen $C_6H_3Cl_2NaS_2O_6 + 3\dot{H}$, die leicht in Wasser löslich sind und den unangenehmen Geruch des Bichloracetons besitzen.

Weder durch ferneres Einleiten von Chlor in das Bichloraceton, noch durch Behandlung des Acetons mit Salzsäure und chlorsaurem Kali konnte der Verf. das von Städeler beschriebene fünffach gechlorte Aceton erhalten meistens bildete sich nur Bichloraceton, einmal eine Substanz, deren Chlorgehalt mit dem eines dreifach gechlorten Acetons übereinstimmte.

Die von Kane beschriebenen Producte der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Aceton gelang es dem Verf. nicht darzustellen. Es bildete sich in der Regel eine in Wasser lösliche Flüssigkeit, die beim Abdampfen Oxalsäure lieferte. Nur wenn die Mischung unter Abkühlung vorgenommen und nach der ersten Einwirkung Wasser hinzugefügt wird, erhält man ein gelbes dickflüssiges Oel, welches eine Nitroverbindung zu sein scheint ohne jedoch mit Schwefelammonium eine Amidverbindung zu geben. Das Oel ist sehr leicht zersetzlich und namentlich beim Erwärmen unter gewaltsamer Explosion.

LV.

Destillationsproducte essigsaurer Salze.

So wie bei der Destillation buttersaurer Salze eine Anzahl homologer Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{2n}H_{2n}O_2$ entstehen (s. Limpricht dies. Journ. LXXVI, 377. so lassen sich auch aus essigsauren Salzen dergleichen darstellen. Zwei derselben, dem Aceton homolog, hat Dr. R. Fittig (Ann. d. Chem. u. Pharm. CX, 17) isolirt.

Die braune Flüssigkeit, welche auf dem rohen Aceton schwimmt, liefert, wenn sie mittelst Chlorcalcium entwässert ist, bei der Rectification zwischen 60° und 130° ein Liquidum, das durch 30malige Fractionirung in drei Verbindungen $C_8H_8O_2$, $C_{10}H_{10}O_2$ und $C_{12}H_{10}O_2$ zu scheiden ist.

Das *Methylaceton*, $C_8H_8O_2$, ist eine farblose, mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit, riecht ähnlich wie Aceton, siedet zwischen 75 und 77° und hat ein spec. Gew. = 0,838 bei + 19°.

Analyse:	C	66,0	gefunden.	66,6	berechnet.
	H	11,2	„	11,1	„

Es verbindet sich unter starker Wärmeentwickelung mit zweifach schwefligsaurem Natron zu Krystallen, $C_8H_7NaS_2O_6 + 3\dot{H}$, die leicht in Wasser löslich sind und ohne Zersetzung nicht umkrystallisirt werden können.

Das *Aethylaceton*, $C_{10}H_{10}O_2$, ist wasserhell, riecht schwach nach Aceton, löst sich schwer in Wasser, aber sehr leicht in Weingeist, siedet zwischen 90 und 95° und hat ein spec. Gew. = 0,842 bei 19°.

Analyse:	C	70,4	69,5	gefunden.	69,8	berechnet.
	H	11,2	11,3	„	11,6	„

Bildet ebenfalls mit zweifach schwefligsaurem Natron farblose perlmutterglänzende Blättchen, die leicht in Wasser löslich und leicht zersetzbar sind, $C_{10}H_9NaS_2O_6 + 3\dot{H}$.

Das *Dumasin*, $C_{12}H_{10}O_2$, ist farblos, färbt sich bei längerem Stehen schwach gelb, riecht eigenthümlich, ist unlöslich in Wasser, löslich in jedem Verhältniss in Weingeist, siedet zwischen 120 und 125°. Spec. Gew. geringer als das des Wassers.

Die Analyse stimmt mit der von Heintz überein, jedoch ist die Verbindung nicht identisch mit Mesityloxyd, wie man bisher annahm, sondern nur isomer damit. Das Dumasin verbindet sich nämlich mit zweifach schwefligsaurem Natron, was beim Mesityloxyd nicht der Fall ist.

Die Verbindung mit dem Natronsalz geht langsam vor sich, nach anhaltendem Schütteln oder längerem Stehen erstarrt das auf der Oberfläche schwimmende Oel zu einer Krystallmasse, die sehr leicht in Wasser löslich ist und

davon in der Wärme sogleich zersetzt wird. Die Zusammensetzung der Verbindung ist höchst wahrscheinlich $C_{12}H_9NaS_2O_6 + 6\dot{H}$.

Von concentrirter Salpetersäure wird das Dumasin in Oxalsäure verwandelt, von Salzsäure und Braunstein in ein gechlortes Oel $C_{12}{}^{H_8}_{Cl_2}O_2$, welches zwischen 150 und 155° siedet, schwerer als Wasser ist und sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet.

LVI.
Ueber die Salze der Chinasäure und zwei Verbindungen des Chinons.

Die Umänderung der durch die Untersuchungen Liebig's, Woskressensky's, Thaulow's und Kremer's für die Chinasäure festgestellten Formel $C_{14}H_{12}O_{12}$ in $\dot{H}_2$ $C_{28}H_{22}O_{22}$ durch Gerhardt hat gleichzeitig zwei Experimentatoren veranlasst, eine Reihe von den Salzen dieser Säure genau zu untersuchen, um die Frage über die Zweibasigkeit und speciell über den Wassergehalt des Silbersalzes (nach Gerhardt) zu entscheiden.

O. Hesse (Ann. d. Chem. u. Pharm. CX, 333) hat die Säure, deren Kalk-, Silber-, Kupfer-, Aethyloxyd-Salz und das Anilid untersucht, A. Clemm die Säure, das Natron-, Kalk-, Strontian-, Baryt-, Magnesia-, Kobaltoxydul-, Nickeloxydul-, Zinkoxyd-, Cadmiumoxyd-, Silberoxyd-Salz (Ann. d. Chem. u. Pharm. CX, 345). Die Resultate beider Forscher stimmen darin überein, dass die Chinasäure einbasig sei und ihre Formel $C_{14}H_{12}O_{12}$.

Die *freie Säure* stellten beide Chemiker aus dem rohen chinasauren Kalk dar, welchen sie von Zimmer in Frankfurt bezogen hatten, Hesse durch Zersetzung mittelst Oxalsäure, Fällen des Filtrats mit Bleizucker zur Entfernung der Oxalsäure, Behandeln des Filtrats mit Schwefel-

wasserstoff, Eindampfen der Lösung zur Krystallisation und Umkrystallisiren der Säure aus wenig heissem Wasser, Clemm durch Zersetzung mit Schwefelsäure nach Woskressensky und Krystallisiren der Säure aus Alkohol. Die Säure Hesse's hinterliess 0,08 p.C. feuerbeständigen Rückstand, die Clemm's verbrannte vollständig.

Die Analysen beider stimmen mit der Formel $C_{14}H_{12}O_{12}$ überein, in 100 Th. erhielten

	Hesse.	Clemm.	Berechnet.
C	43,8	43,38	42,75
H	6,1	6,51	6,25

Ueber das Verhalten der Säure in höherer Temperatur stimmen beide Forscher nicht ganz überein. Nach Clemm schmilzt die Säure bei 140° C. (nicht corrigirt), wird aber schon wenige Grade über 100° weich und backend. Der Wasserverlust hierbei ist, wenn lange genug erhitzt war, nahezu 2 Aequivalente. Bei 160° ist die Säure fast braun, bei 170° ein Theil unter Blasenwerfen zersetzt. Die bei 140—150° lange Zeit geschmolzene Säure wird nach dem Erkalten oberflächlich klebrig und löst sich in Wasser ohne Erwärmen auf.

Nach Hesse verliert die Säure bei 155° keine constante Gewichtsmenge, bei 165° ungefähr 10 p.C., bei 220° mehr als 13 p.C. ohne sich zu bräunen. Wird die bei 250° geschmolzene und etwas braune Säure mit Wasser übergossen, so bilden sich nach kurzer Zeit sauer reagirende Krystalle, die in kaltem und heissen Wasser leicht, in Alkohol weniger löslich sind, Eisenchlorid nicht färben und aus $C_{14}H_{10}O_{10}$ bestehen. Mit Basen in Berührung nehmen sie 2 Atome Wasser wieder auf und gehen in gewöhnliche chinasaure Salze über. Diese Krystalle sind sicherlich dieselbe Substanz, welche Baup unter dem Namen krystallisirter Chinasäure anführt.

Das Kali- und Ammoniaksalz konnte Clemm nur als syrupsdicke Massen gewinnen.

Das *chinasaure Natron* erhielt er bei freiwilliger Verdunstung in perlmutterglänzenden tafelförmigen Krystallen des 1+1axigen Systems, $\dot{N}aC_{14}H_{11}O_{11}+4\dot{H}$, die bei 100°

schmelzen, bei 190° noch nicht ganz entwässert sind und beim Verbrennen sich stark aufblähen.

Das *Kalksalz* krystallisirt in rhombischen Blättchen, deren spitze Winkel abgestumpft (Cl.) oder in kleinen glänzenden Prismen, sowohl aus schwach salzsaurer Lösung, wie aus Lösung in überschüssiger Chinasäure, wie aus blossem Wasser (H). Die Krystalle bestehen aus $\dot{Ca}C_{14}H_{11}O_{11} + 10\dot{H}$, in 100 Th.

	Hesse.			Clemm	Berechnet.
Wasser	29,8	29,9	29,6	—	29,90
Kalkerde	9,4	9,4	9,24	9,17	9,30

Daraus ergiebt sich, dass ein saures Kalksalz auf die gewöhnliche Art nicht darstellbar ist. Bei 120° verlieren die Krystalle ihr Wasser vollständig und bis 215°, wo die Zersetzung eintritt, nur noch 1,2 p.C. Rasch auf 100° erwärmt, schmelzen sie. Im Exsiccator entweichen 7 Aeq., an der Luft schnell 1 Aeq. Wasser, weiterhin langsam mehr. Bis 200° lässt sich das Salz ohne Zersetzung erhitzen, bei 215° schmilzt es und bräunt sich. H.

Zuckerkalk veranlasst bei vorsichtigem Zusatz in der Lösung des chinasauren Kalks einen weissen Niederschlag, der im Schütteln sich wieder löst, bei überschüssigem Zusatz erstarrt die Lösung von ausgeschiedenem Zuckerkalk. Eine basische Verbindung lässt sich nicht gewinnen. H.

Das *Strontiansalz.* Man kann nach Clemm das Strontiansalz mit zweierlei Wassergehalt gewinnen. Das eine dem Kalksalz analoge $\dot{Sr}C_{14}H_{11}O_{11} + 10\dot{H}$ ist perlmutterglänzend und dem letztern sehr ähnlich, an der Luft verliert es etwas an Gewicht. Das andere bildet nadelförmige Aggregate, die rasch verwittern. Es besteht aus $\dot{Sr}C_{14}H_{11}O_{11} + 15\dot{H}$. Beide entstehen beim freiwilligen Verdunsten von verschieden concentrirten Lösungen.

Analysen.

	Salz mit $\dot{H}$		Berechnet.	Salz mit $\dot{H}$.		Berechnet.
$\dot{Sr}$	16,03	16,02	15,95	13,77	13,85	14,01

Das *Barytsalz* trocknet zu einer theilweis krystallinischen Masse ein, die aus $\dot{Ba}C_{14}H_{11}O_{11} + 6\dot{H}$ besteht, konnte

aber nie in den von Baup beschriebenen Krystallen gewonnen werden. Cl.

Das *Magnesiasalz* krystallisirt in weissen Warzen $\dot{M}gC_{14}H_{11}O_{11} + 6\dot{H}$, die bei 100° alles Krystallwasser verlieren, ohne wie die andern Salze der alkalischen Erden, zu schmelzen. Auch beim Verbrennen geschieht diess nicht. Cl.

Das *Kobaltoxydulsalz* krystallisirt nur schwierig in zarten rothen Warzen, $\dot{C}oC_{14}H_{11}O_{11} + 5\dot{H}$, die an der Luft verwittern, sich in hoher Temperatur wie das Magnesiasalz verhalten, aber erst in höherer Wärme das Krystallwasser völlig abgeben. Cl.

Das *Nickeloxydulsalz* ist dem vorigen in allen Dingen ähnlich.

Das *Manganoxydulsalz* bildet rosenrothe Krusten, die sich in ungefähr 200 Th. kalten Wassers lösen und beim Verbrennen nicht schmelzen. Sie bestehen aus $\dot{M}nC_{14}H_{11}O_{11}$.

Ganz ähnlich diesem das *Zinksalz*, $\dot{Z}nC_{14}H_{11}O_{11}$, und das Cadmiumsalz, $\dot{C}dC_{14}H_{11}O_{11}$, die bei 180° sich noch nicht verändern. Cl.

Das *Silbersalz* bildet weisse warzenförmige Krystalle, die sich nicht leicht (nach Clemm sehr leicht) am Licht verändern, bei 100° keinen Gewichtsverlust erleiden und beim Verbrennen schmelzen. Das Salz enthält nicht, wie Gerhardt angiebt, 2 At. Krystallwasser, sondern besteht aus $AgC_{14}H_{11}O_{12}$, in 100 Th.

	Hesse.	Clemm.	Berechnet.
C	28,2	27,67	28,09
H	3,7	3,80	3,68
Ag	35,7	36,13	36,12

Das Kupfersalz, am besten nach Liebig dargestellt, hat auch die von Letzterem angegebene Zusammensetzung $\dot{C}u_2C_{14}H_{10}O_{10} + 4\dot{H}$ und steht unter allen Salzen der Chinasäure als Ausnahme da.

Auf keine Weise konnten weder Hesse noch Clemm ausser den beschriebenen andere Salze mit mehr Säure, und aus dem Barytsalz durch Zusatz von Barytwasser auch kein basisches Salz erhalten. Wenn man also die Kupfer-

und Bleioxyd-Salze ausser Acht lässt, so sprechen die andern Salze für Monobasicität der Säure. Damit stimmen auch noch die nachfolgenden Versuche Clemm's und Hesse's überein.

Chinasäure-Anilid. Wenn man Chinasäure mit Anilin bei 180° erhitzt, so destillirt Wasser und Anilin ab und es erstarrt der Rückstand zu einer blättrigen Masse, die mittelst Aether vom überschüssigen Anilin zu befreien ist. Durch Umkrystallisiren aus Aether-Weingeist erhält man seidenglänzende Nadeln, die über Schwefelsäure getrocknet aus $C_{26}H_{17}NO_{10} + 2\dot{H}$, bei 90° aus $C_{26}H_{17}NO_{10}$ bestehen, bei 174° schmelzen, bei 240° sich noch nicht zersetzen, aber nicht unverändert destillirt werden können. Die Verbindung reagirt neutral und ist ein Anilid der einbasigen Chinasäure. Eine Anilidsäure konnte nicht erhalten werden. H.

Chinasaures Aethyloxyd, aus Jodäthyl und chinasaurem Silberoxyd dargestellt, ist eine gelbliche zähflüssige Masse, bei 50° dünnflüssig, leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether löslich, von stark bitterm Geschmack und schwach gewürzhaftem Geruch. Im Kohlensäurestrom lässt sich der Aether bei 240—250° destilliren, scheint sich aber schon unter dieser Temperatur partiell zu zersetzen. Er besteht aus $C_{14}H_{11}(C_4H_5)O_{12}$. H.

Um die Frage über die Monobasicität der Chinasäure zu entscheiden, hat Clemm vergleichende Versuche mit andern zweibasigen Säuren angestellt.

Es wurden Weinsäure, Citronensäure und Chinasäure in so viel Wasser gelöst, dass 1 C.C. 1 Aeq. in Milligrm. enthielt. Diese Lösungen wurden mit einer eben so titrirten Natronlauge abgesättigt. Dabei ergab sich das Re-Resultat, dass

30	C.C. Chinasäure	30,6	Natronlösung
30	„ Weinsäure	61,0	„
30	„ Citronensäure	91,2	Natronlösung

absättigten, und dass, wenn man nicht die Formel der Chinasäure verdoppeln will, dieselbe einbasig ist.

Schwefligsaures Chinon. Wenn das durch schweflige Säure erhaltene farblose Chinon weiterhin mit schwefliger Säure behandelt wird, so wird die Flüssigkeit wieder gelb und bei hinreichender Concentration krystallisirt eine gelbe Verbindung in rhomboëdrischen Krystallen. Wird durch Erwärmen die schweflige Säure ausgetrieben, so erhält man wieder farbloses Hydrochinon. Ohne Verlust an Säure lässt sich die Verbindung nicht trocknen, selbst wenn man sie nur zwischen Fliesspapier trocknet. Grössere Krystalle lassen sich aber nach dem Abtrocknen über Schwefelsäure aufbewahren. Zerreibt man sie aber oder löst sie auf, so entweicht schweflige Säure. Ihre Entstehung findet nicht statt, wenn trocknes Hydrochinon und schweflige Säure auf einander einwirken, als Auflösungsmittel kann man jedoch ausser Wasser auch Alkohol oder Aether anwenden.

Die leichte Zersetzbarkeit dieses Körpers lässt keine genauen Resultate der Analyse erwarten, aber die Zusammensetzung $3.(C_{12}H_6O_4)+S_2O_4$ ist darnach die wahrscheinlichste. Sie ist analog dem von Wöhler beschriebenen Hydrochinon-Schwefelwasserstoff. Cl.

Die Analyse der mit Chlorwasser behandelten und für sich verbrannten Krystalle ergab in 100 Th.

			Berechnet.
C	55,08	54,62	54,82
H	4,86	5,00	4,57
S	7,43	7,43	8,12
O	—	—	32,49

Bisulfohydrochinonsäure. Wenn nach Hesse (Ann. d. Chem. u. Pharm. CX, 194) Chinasäure mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird, so entwickelt sich reines Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur, bei 100° gemengt mit schwefliger Säure. Am zweckmässigsten giebt man allmählich zu zerriebener Chinasäure rauchende Schwefelsäure, bis keine Gasentwickelung mehr eintritt, erwärmt zuletzt gelinde, verdünnt mit viel Wasser und sättigt mit kohlensaurem Baryt ab. Beim Verdampfen der Lösung erhält man das Barytsalz in feinen Nadeln, die aber nie *völlig* farblos, meist fleischroth werden, langsam krystalli-

sirt in Prismen des zwei- und eingliedrigen Systems. Das Salz liefert, durch Zusatz einer äquivalenten Menge Schwefelsäure einen sauren, in Aether unlöslichen, in Wasser und Weingeist leicht löslichen Syrup, der eine zweibasige Säure ist, nach Analyse der nachfolgenden Salze aus $C_{12}H_6S_4O_{16}$ bestehend, und aus der Chinasäure so entstanden: $C_{14}H_{12}O_{12} + S_4O_{12} = C_{12}H_6S_4O_{16} + 6\dot{H} + 2\dot{C}$. Die Säure enthält also die Elemente des Hydrochinons und der Schwefelsäure.

Das *Barytsalz*, welches die eben angeführten Eigenschaften besitzt, ist leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser, wie in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. Es zersetzt sich beim trocknen Erhitzen und giebt Hydrochinon, stechende Dämpfe und Kohle. Seine Zusammensetzung ist $C_{12}H_4Ba_2S_4O_{16} + 8\dot{H}$, von dem Wasser entweichen 6 Atome bis 100°, 2 Atome über 120°.

Das *Ammoniaksalz*, durch doppelte Zersetzung erhalten, scheidet sich aus concentrirter Lösung in grossen Krystallen aus.

Das *Kalisalz*, $C_{12}H_4K_2S_4O_{16} + 3\dot{H}$, bildet farblose Prismen, die leicht in Wasser, wenig in Weingeist sich lösen und bei der Zersetzungstemperatur schmelzen.

Das *Kalksalz* ähnelt dem Barytsalz und besteht aus $C_{12}H_4Ca_2S_4O_{16} + 6\dot{H}$.

Ein *Bleisalz*, durch Zersetzung des Barytsalzes mit Bleizucker erhalten, scheidet sich als voluminöser Niederschlag aus, der bald krystallinisch seidenglänzend wird, und im Exsiccator getrocknet aus

$$C_{12}H_6Pb_4S_4O_{20} = C_{12}H_4Pb_2S_4O_{16} + 2\dot{P}b\dot{H}$$

besteht.

Jedes lösliche Salz der Säure und diese selbst veranlasst mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung, die an der Luft und durch Zusatz von Essigsäure und Salpetersäure langsam, durch Salzsäure, Schwefelsäure, Weinsäure, Chlorammonium, Chlorbaryum, Chlorcalcium, essigsaures Bleioxyd, Magnesiasulfat und Natronphosphat schnell verschwindet. Alle löslichen Salze der Säure fällen ferner aus Silbernitrat Silber.

Sulfobihydrochinonsäure. Bei dem Bestreben, die eben beschriebene Säure synthetisch aus Hydrochinon und Schwefelsäure zu gewinnen, wurde eine andere Säure, die *Sulfobihydrochinonsäure*, erhalten. Das Barytsalz wurde aus der wenig gefärbten Flüssigkeit, auf eine der obigen analoge Art, in feinen Nadeln erhalten, die im Exsiccator 12—15 p.C. Wasser verloren und dann aus $C_{24}H_{15}BaS_2O_{18}$ bestanden. Bis 160^0 verloren sie nichts weiter, scheinen aber bei dieser Temperatur doch noch Krystallwasser zu enthalten. Die freie Säure zersetzt sich beim Abdampfen im Wasserbade.

Die Entstehung dieser Säure ist so erklärlich

$$2.C_{12}H_6O_4 + 4\dot{H} + S_2O_6 = C_{24}H_{16}S_2O_{18}.$$

LVII.

Notizen.

1) *Ueber einige Salze der Pikrinsäure.*

Zu dem bisher bekannten hat Carey Lea (Sillim. Amer. Journ. Novbr. 1858) einige neue Beobachtungen hinzugefügt, die jedoch eine Angabe über die stöchiometrische Zusammensetzung der Salze vermissen lassen. Ueber die Säure selbst haben seine Versuche das Resultat ergeben, dass das billigste ausgiebigste Material zu deren Darstellung das von Stenhouse zuerst empfohlene gelbe Gummi von Botanybay (s. dies. Journ. XXXIX, 221) sei; aber die von ihm vorgeschlagene Abänderung in der Methode der Gewinnung scheint vor der gewöhnlichen keine wesentlichen Vorzüge zu besitzen. Wir übergehen sie daher. Im Widerspruch mit Gerhardt nimmt der Verf. eine Identität der Pikranissäure mit der Pikrinsäure an.

Als feines Reagens für Cyanverbindungen empfiehlt der Verf. die alkalische Lösung der Pikrinsäure, indem durch die blutrothe Farbe der im Kochen entstehenden

Pikraminsäure geringe Mengen der Cyanüre angezeigt werden *).

Zu folgenden der schon bekannten Salze fügt der Verf. neue Beobachtungen hinzu.

Das *pikrinsaure Manganoxydul* scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten seiner Lösung in 1+1axigen Prismen aus, die aus Combinationen der geraden Endfläche, der Längsfläche $\infty \breve{P} \infty$, Querfläche $(\infty \bar{P} \infty)$ und einem zwischenliegenden Prisma bestehen, bisweilen fehlt die Querfläche, nie aber finden sich Octaëderflächen vor. Die dichroitischen Krystalle lassen parallel der Axe blassgelbes Licht durch, in jeder andern Richtung röthlich lachsfarbenes. Beim Erhitzen auf Platinblech färben sich die Krystalle dunkelroth und verbrennen dann momentan mit explosiver Heftigkeit.

Pikrinsaure Baryterde bildet dichroitische gelbe Krystalle mit rother Endbegränzung.

Pikrinsaures Kobaltoxydul wird am leichtesten und vortheilhaftesten bereitet, wenn Kobaltchlorür und pikrinsaures Natron in heisser und concentrirter Lösung vermischt werden. Die langen bernsteinbraunen Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht frei von Chlornatrium erhalten.

Pikrinsaures Quecksilberoxydul scheint der Verf. nicht in Krystallen erhalten zu haben, wie Liebig, sondern beschreibt es als grünlichgelben unlöslichen Niederschlag.

Pikrinsaures Quecksilberoxyd scheidet sich aus wässriger Lösung von kohlensaurem (?) Quecksilberoxyd in Pikrinsäure in Gestalt glänzender orangerother Nadeln aus, die verwitternd gelb werden, sich leicht in Wasser lösen, erhitzt schmelzen und dann schnell abbrennen.

Die neuen Salze, welche der Verf. dargestellt hat, sind folgende:

---

*) Das Reagens spricht in der That an auf Lösungen von Cyanalkalien, auch auf Cyanammonium mit überschüssigem Ammoniak ohne Zusatz fixen Alkalis, aber nicht auf gelbes oder rothes Blutlaugensalz, während nach dem Verf. Kaliummangancyanid reducirend wirkt. W.

Pikrinsaures Eisenoxydul bildet grosse grünlichgelbe Prismen, die sich selbst beim Verdampfen der Lösung an der Luft abscheiden, ohne dass die Lösung sich ganz und gar höher oxydirt. Sie sind isomorph mit dem Mangansalz, aber nicht dichroitisch.

Pikrinsaures Cadmiumoxyd ist ebenfalls isomorph mit dem Mangansalz, auch dichroitisch wie dieses, aber weniger stark. Es ist etwas heller gefärbt als das Mangansalz, sehr leicht löslich in Wasser und verwitternd. Seine Lösung zersetzt sich bei fortgesetztem Kochen.

Pikrinsaures Nickeloxydul-Ammoniak fällt als hellgelber krystallinischer Niederschlag, wenn ammoniakalisches Nickelchlorür mit einem löslichen pikrinsauren Salz vermischt wird. Es zersetzt sich selbst in kaltem Wasser vollständig. Auf Platinblech erhitzt wird es braun und verbrennt mit hellem Licht.

Pikrinsaures Kupferoxyd-Ammoniak, ähnlich wie das vorige Salz bereitet, fällt als grünlich gelber Niederschlag mit dem Glanz der Schmetterlingsflügel. Es zersetzt sich allmählich in kaltem, sogleich in kochendem Wasser.

Pikrinsaures Chromoxydul, erhalten durch Lösen von essigsaurem Chromoxydul in der Säure, trocknet zu einer unkrystallinischen Masse ein.

Pikrinsaures Chromoxyd kann in kleinen grünlichen Nadeln dargestellt werden, wenn man eine violette Lösung des Chromsulfats mit pikrinsaurem Baryt vermischt und das Filtrat freiwilliger Verdunstung überlässt.

Pikrinsaure Beryllerde bildet goldgelbe krystallinische Krusten, die erhitzt orangeroth werden und dann schwach verpuffen.

Pikrinsaure Thonerde scheidet sich aus einer Mischung von Chloraluminium und pikrinsaurem Ammoniak in sternförmig gruppirten luftbeständigen Krystallen aus, die erhitzt braun werden und dann detoniren.

Pikrinsaures Eisenoxyd kann durch Vermischen von pikrinsaurem Baryt und schwefelsaurem Eisenoxyd aus dem freiwillig verdunstenden Filtrat in gelbrothen Prismen erhalten werden, welche zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen und dann verzischen. Kochende Pikrinsäure

löst selbst von frisch gefälltem Eisenoxyd kaum eine Spur auf.

Pikrinsaurer Harnstoff krystallisirt in schönen hellgelben luftbeständigen Nadeln.

Pikrinsaures Chinin wurde der Angabe Bonaparte's entgegen doch in kleinen Büscheln gelber Nadeln gewonnen, als eine alkoholische Lösung des Salzes in einem mit Papier bedeckten Becherglas freiwillig verdunstete. Aus wässriger Lösung scheidet es sich als hellgelbes unlösliches Pulver aus. Auf Platinblech verbrennt es mit gelber Flamme vollständig.

---

2) *Phosphormolybdän.*

Wenn 1 Th. gelbe phosphorhaltige Molybdänsäure mit 2 Th. geschmolzener kalkhaltiger Phosphorsäure in einem Kohlentiegel sehr heftigem Coaksfeuer ausgesetzt wird, so entsteht nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 374) eine blasige graue metallische Masse, in deren Höhlungen kleine metallglänzende Krystalle von Phosphormolybdän sich befinden. Die blasige graue Masse ist ein Gemenge des Phosphormolybdäns mit phosphorsaurem Kalk, von welchem man sie durch Digestion mit Salzsäure und Natronlauge befreit.

Das graue krystallinische Phosphormolybdän hat ein spec. Gew. = 6,167, ist Leiter der Elektricität, äusserst schwer schmelzbar, oxydirt sich durch concentrirte heisse Salpetersäure und im Glühen an der Luft nur allmählich, auf schmelzendem Salpeter aber unter Feuererscheinung.

Es besteht aus Mo_2P, in 100 Th.

			Berechnet.
Molybdän	74,1	73,7	74,8
Phosphor	24,9	—	25,2

Die Analyse dieser Verbindung wurde so ausgeführt: die durch Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersauren Natron oxydirte Masse löste man in Wasser, digerirte die Lösung warm mit Schwefelammon und fällte das Schwefelmolybdän durch verdünnte Salpetersäure aus. Nachdem

aller Schwefelwasserstoff abgedunstet war, brachte man das Schwefelmetall auf ein gewogenes Filter, und um nach dem Wägen den beigemengten Schwefel zu ermitteln, wurde das Sulfid in einem Wasserstoffstrom in Zweifach-Schwefelmolybdän verwandelt.

---

3) *Ein Quadrupelsulfit.*

Eine ungewöhnliche Verbindung von schwefligsauren Salzen des Natrons, Kupferoxyduls, Eisenoxyduls und Eisenoxyds entsteht nach A. Stromeyer (Ann. d. Chem. und Pharm. CIX, 237), wenn man zu einer Lösung von 2 Atom. Kupfervitriol und 4 Atom. Eisenvitriol neutrales schwefligsaures Natron setzt. Der anfangs sich bildende Niederschlag löst sich wieder und die dunkel purpurrothe Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit schwarze Krystalle ab, die zerrieben kastanienbraunes Pulver geben. Diese Krystalle bestehen nach einer sorgfältigen Untersuchung aus

$$\dot{\bar{\text{Cu}}}\ddot{\text{S}} + 2(\dot{\text{Fe}}\ddot{\text{S}}) + \overset{\cdots}{\bar{\text{Fe}}}\ddot{\text{S}}_2 + \dot{\text{Na}}\ddot{\text{S}} + 16\dot{\text{H}}.$$

In 100 Th.:

Berechnet.			Gefunden.			
$\dot{\bar{\text{Cu}}}$	12,08	= 13,43 $\dot{\text{Cu}}$	13,16	13,4	13,5	13,44 $\dot{\text{Cu}}$
$\dot{\text{Fe}}$	12,19	= 27,09 $\overset{\cdots}{\bar{\text{Fe}}}$	25,72	25,8	26,3	26,2 $\overset{\cdots}{\bar{\text{Fe}}}$
$\overset{\cdots}{\bar{\text{Fe}}}$	13,55					
$\dot{\text{Na}}$	5,28		5,6	5,79		5,48
$\ddot{\text{S}}$	32,51		32,57	32,71	32,68	32,71
$\dot{\text{H}}$	24,39					

Von dem Wasser verliert das Salz bei 100° 12 Atome = 18,28 p.C. Die Versuche ergaben 18,54, 18,00, 17,7.

Die Entstehung desselben erklärt sich so: $2.\dot{\text{Cu}}\ddot{\text{S}} + 4\dot{\text{Fe}}\ddot{\text{S}} + 6\dot{\text{Na}}\ddot{\text{S}} = \dot{\bar{\text{Cu}}}, 2\dot{\text{Fe}}, \overset{\cdots}{\bar{\text{Fe}}}, 6\ddot{\text{S}}$ und $6\dot{\text{Na}}\ddot{\text{S}}$; der zur Bildung des $\overset{\cdots}{\bar{\text{Fe}}}$ erforderliche Sauerstoff wird von $\dot{\text{Cu}}$ abgetreten, dadurch resultirt $\dot{\bar{\text{Cu}}}$.

Für die Anwesenheit des Eisenoxyds existirt in dem Verhalten des Salzes kein directer Beweis, wenigstens ver-

hält sich die Auflösung desselben in verdünnter Schwefelsäure wie ein Gemisch von Eisen- und Kupfervitriol und durch kohlensauren Kalk wird kein Eisenoxyd gefällt (die Einwirkung der Alkalien scheint der Verf. nicht probirt zu haben). Aber der Verf. hält die obige Vertheilung der Zusammensetzungsbestandtheile für richtig, weil, wenn man den Sauerstoff dem Kupfer zutheilte also $\dot{C}u$ annähme, die unwahrscheinliche Formel $2\dot{C}u\ddot{S} + \dot{F}e_4\ddot{S}_3 + \dot{N}a\ddot{S}$ entstände, weil die Lösung von Eisenoxydhydrat in schwefliger Säure eine ähnliche Farbe hat und weil die Lösung des schwefligsauren Eisenoxyds schnell in der Kälte entfärbt wird, was bei unserm Salze durch schweflige Säure ebenfalls geschieht.

Das Salz löst sich in etwa 1000 Th. Wassers von gewöhnlicher Temperatur, leicht in verdünnter Schwefelsäure mit blauer und in Salzsäure mit grüner Farbe. Beide Lösungen enthalten wieder Kupferoxyd ($\dddot{F}e$ und $\bar{C}u$ $= 2\dot{F}e$ und $2\dot{C}u$), keine Schwefelsäure, wenn nicht die salzsaure Lösung vorher unter Zusatz von Chlornatrium gekocht war, wobei sie sich entfärbt. Beim Aufbewahren bildet sich im trocknen Salz viel Schwefelsäure, im Wasserbad wird es schwarzbraun und verliert Wasser, stärker erhitzt giebt es ausser Wasser noch schweflige Säure ab.

4) *Cyanmethyl-Quecksilbercyanid.*

Eine sehr unbeständige Verbindung von Cyanquecksilber mit Cyanmethyl erhält man nach O Hesse (Ann. d. Chem. u. Pharm. CX, 202) krystallisirt beim directen Zusammenbringen beider. Wird aber das Salz an die Luft gebracht, so zerfallen die Krystalle unter Entwickelung von Cyanmethyl in ein weisses Pulver. Beim Erhitzen sublimiren weisse Krystalle und Quecksilber.

Die Zusammensetzung ist wohl $4HgCy + C_2H_3Cy$, nicht analog den von Henke analysirten ähnlichen Verbindungen (s. dies. Journ. LXXV, 204).

5) *Das Platinerz von Goenoeng Lawock auf Borneo.*

Dieses von der niederländischen Handels-Maatschappy eingeführte Erz zeigt äusserlich von dem früher untersuchten (s. dies. Journ. LXXIV, 361) sich nicht verschieden, aber die Analyse des Prof. Bleckrode (Pogg. Ann. 1859. CVII, 189) wies doch Unterschiede nach. Es enthielt 2,22 p.C. magnetischen Antheil und kein Gold.

Die Analyse, nach Claus' Methode ausgeführt, ergab in 100 Th.:

Quecksilber	0,658	in Salzsäure löslich.
Eisenoxyde	0,420	
Osmium	0,480	
Platin	71,870	
Iridium	7,920	
Pallad und Rhodium	1,286	
Eisen	5,866	
Kupfer	0,430	
Mineralien	2,240	unlösllich.
Osmium	8,430	
Verlust	0,400	

Der magnetische Antheil gab an Salzsäure 0,95 p.C. Eisenoxydul und 0,23 p.C. Quecksilber ab und hinterliess nach wiederholter Behandlung mit Königswasser 12,5 p.C. unlöslichen magnetischen Chromeisensand. Bringt man diese Substanzen in Abrechnung, so enthält der magnetische Antheil folgende Bestandtheile in 100 Th.:

Platin	75,71
Eisen	12,88
Kupfer	0,36

Irid, Pallad, Osmium 11,05, davon geschätzt das Irid auf 8,76. Der Eisen- und Platingehalt dieses Antheils stimmt also ziemlich genau mit dem von Berzelius im Erz von Nischne-Tagilsk gefundenen überein.

LVIII.
Ueber eine neue Zersetzungsweise der Trinitrophenylsäure.

Von
Heinrich Hlasiwetz.

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. XXXV. Band.)

Das Studium der Reductionsweisen organischer Nitroverbindungen hat sich bis jetzt vornehmlich auf die Einwirkung des Ammoniumsulfhydrats (Zinin), des essigsauren Eisens (Bechamp), des schwefligsauren Ammoniaks (Piria) und des Wasserstoffes (Geuther) beschränkt. Ammoniumsulfhydrat, essigsaures Eisen und Wasserstoff haben den gleichen Erfolg: Allgemein NO_4 zu NH_2; die Reductionsderivate, die man dadurch kennen gelernt hat, sind hauptsächlich Amidsäuren und Amide. Etwas complicirter sind die Umwandlungen durch schwefligsaures Ammoniak, wobei Reduction und Substitution neben einander gehen. Nitrirte Kohlenwasserstoffe, die bis jetzt untersucht sind, werden zu (Ammoniaksalzen von) Säuren, und statt NO_4 der früheren Verbindung findet man $NH_2S_2O_6$ in der neuen. Noch ganz unbekannt sind in diesem Betracht die Wirkungen des Cyans und seiner Verbindungen, die doch sonst auch kräftig reducirend sich gestalten.

Wie eine solche Wirkung bei organischen nitrirten Körpern verlaufen müsste, wäre gleichwohl bei der grossen Beweglichkeit der Moleküle der beiden Arten von Verbindungen, bei der Leichtigkeit, mit welcher namentlich der Stickstoff seine Rolle wechselt, a priori nicht leicht zu bestimmen.

Um so versprechender erschien der Versuch, der hier allein entscheiden konnte, und in der That bin ich, indem ich einen solchen unternahm, zu einigen neuen Verbindungen gelangt, die eigenthümlich genug in Constitution und Verhalten sind, um die Hoffnung zu hegen, dass diese Reaction, weiter ausgedehnt, noch mehr interessante Ergebnisse liefern werde.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung hat sich Herr Ludwig Barth aufs thätigste betheiligt, und ich drücke ihm hiermit meinen besten Dank aus.

Es wurde fürs erste eine hochnitrirte, leicht in grösserer Menge zu beschaffende Verbindung gewählt, die Trinitrophenylsäure. Dadurch, dass diese mit Cyankalium in Wechselwirkung gebracht wurde, wurde das Kalisalz einer neuen Säure erhalten, welches als der Ausgangspunkt der anderen Salze zunächst beschrieben sein möge.

Mischt man eine Lösung von Pikrinsäure mit einer von Cyankalium, beide concentrirt und heiss, so nimmt die Flüssigkeit sogleich eine intensiv blutrothe Farbe an und erfüllt sich mit feinen dunkeln Krystallen, die sie nach dem Auskühlen breiig erstarren machen. Nach mehrfachen Erfahrungen ist das beste Verhältniss der anzuwendenden Substanzen:

2 Theile Cyankalium (nach v. Liebig's Methode bereitet) in 4 Theilen Wasser gelöst, und in die, auf etwa 60° erwärmte Flüssigkeit die heisse Lösung von 1 Theil Pikrinsäure in 9 Theilen Wasser unter stetem Umrühren einzutragen. Die Masse riecht stark nach Ammoniak und Blausäure und wird beim Erkalten zu einem weichen Krystallbrei. Nach einigen Stunden wurde sie durch Leinen abgeseiht, und dann zwischen Papier unter starkem Druck abgepresst.

Die rothbraune, bronzeartige rohe Krystallmasse wurde hierauf mit wenig Wasser zerrieben, in einer Schale erhitzt, auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser nachgewaschen. Hierauf neuerdings abgepresst, mit viel Wasser in einem Kolben siedend gelöst, durch ein warm gehaltenes Filter filtrirt und krystallisiren gelassen.

Das dunkelpurpurne Filtrat überzieht sich bald mit einer metallgrünen Haut und setzt kleine, braunrothe, schuppige Krystalle an, die das auffallende Licht grün reflectiren. Dieses

Kalisalz

besitzt folgende Eigenschaften: Es ist in kaltem Wasser *wenig, in* siedendem völlig löslich. Die Lösung zeigt eine

reine Purpurfarbe und ist so intensiv, dass einige Stäubchen heiss gelöst genügen, eine grosse Wassermenge noch schön roth zu färben. Verdünnter Alkohol löst es gleichfalls. Auf Platin erhitzt verpufft es mit ziemlich starkem Knall, einer schwachen Feuererscheinung und einer grauen Wolke. Diese Zersetzung tritt bei etwa 215° C. ein. In einer Röhre erhitzt, wird der Knall sehr heftig. Auch concentrirte Schwefelsäure bringt es zum Verpuffen.

Die Lösung des Salzes wird gefällt von Silber-, Blei-, Quecksilber- und Barytsalzen. Keine Fällungen bringen hervor: Kalk-, Strontian-, Zink-, Kupfersalze. Cyan lässt sich in der Lösung nicht auf gewöhnliche Art nachweisen. Fügt man zu einer nur mässig concentrirten Lösung des Salzes eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali, so fällt schnell ein braunrother krystallinisch pulvriger Niederschlag heraus, der aber nach analytischen Versuchen nichts anderes ist, als dasselbe Kalisalz, welches durch diesen Zusatz an Löslichkeit einzubüssen scheint.

Wenn man das, nach der oben gegebenen Vorschrift dargestellte rohe Kalisalz durch Auswaschen nicht schon gut gereinigt hat, so kann es kommen, dass es beim nachherigen Umkrystallisiren nur als braune krümliche, undeutlich krystallinische Masse mit grünem Glanz herausfällt. In diesem Falle löst man diese neuerdings und versetzt die überkühlte Lösung mit kohlensaurem Kali, sammelt den Niederschlag und wäscht ihn mit kaltem Wasser. Siedend gelöst verwandelt es sich dann leicht in Krystalle.

Die Analysen sind mit bei 100° getrockneter Substanz von verschiedener Bereitung ausgeführt:

I. 0,3045 Grm. Substanz gaben 0,355 Kohlensäure und 0,0432 Wasser.

II. 0,3090 Grm. Substanz gaben 0,358 Kohlensäure und 0,040 Wasser.

III. 0,3373 Grm. Substanz gaben 69 C.C. Stickstoff bei 12° C. und 715 Mm. B.*)

*) Die Stickstoffbestimmungen sind mit Berücksichtigung der Erfahrungen *Limpricht's* (dies. Journ. LXXVI, 96) ausgeführt.

IV. 0,3525 Grm. Substanz gaben 70,7 C.C. Stickstoff bei 11° C. und 717,3 Mm. B.

V. 0,3797 Grm. Substanz gaben 77 C.C. Stickstoff bei 12° C. und 716, 2 Mm. B.

VI. 0,2368 Grm. Substanz gaben 0,0693 Grm. schwefelsaures Kali.

VII. 0,3134 Grm. Substanz gaben 0,090 Grm. schwefelsaures Kali.

VIII. 0,300 Grm. Substanz gaben 0,087 Grm. schwefelsaures Kali.

IX. 0,320 Grm. Substanz gaben 0,090 Grm. schwefelsaures Kali.

X. 0,270 Grm. Substanz gaben 0,077 Grm. schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII	VIII.	IX.	X.
C	31,79	31,59	—	—	—	—	—	—	—	—
H	1,57	1,42	—	—	—	—	—	—	—	—
N	—	—	22,81	22,52	22,63	—	—	—	—	—
KO	—	—	—	—	—	15,84	15,54	15,80	15,22	15,44

Hieraus berechnet sich:

		Theorie.	Mittel der Versuche.
C_{16}	96	31,46	31,69
H_4	4	1,31	1,49
N_5	70	22,93	22,65
O_{11}	88	28,83	—
KO	47,2	15,47	15,56
	305,2	100,00	

Um wenigstens annähernd zu erfahren, wie viel Stickstoff in anderer als in der Form von NO_4 in der Verbindung enthalten sei, wurde eine Bestimmung desselben durch Glühen mit Natronkalk gemacht. Man erhielt 14,8 p.C. Stickstoff. Für 3 Aeq. N ergiebt die Rechnung 13,7.

Natronsalz.

Es bildet sich bei der Einwirkung von Cyannatrium auf Pikrinsäure. Die Verbindung ist viel löslicher als das Kalisalz, die Ausbeute desshalb und weil es wegen seiner geringen Krystallisationsfähigkeit schwer zu reinigen ist, gering. Es ist dunkelgrün mit Metallglanz, die Lösung roth.

Ammoniaksalz.

Eine concentrirte Lösung des Kalisalzes lässt auf Zusatz von Salmiaklösung bald metallglänzende dunkle Krystalle fallen, während sich die Flüssigkeit mit einer grünen Haut überzieht.

Das Salz lässt sich leicht umkrystallisiren und bildet, namentlich aus nicht zu concentrirter Lösung sehr schöne kleine keilförmige Krystalle von braunrother Körper- und grüner Flächenfarbe. Es löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem völlig mit intensiver, prächtiger Purpurfarbe. Auf Platin erhitzt blitzt es mit einer Feuererscheinung ab wie Schiesspulver. Die Analyse ergab (bei 100° getrocknet):

I. 0,300 Grm. Substanz gaben 0,3725 Kohlensäure und 0,0845 Wasser.

II. 0,300 Grm. Substanz gaben 0,367 Kohlensäure und 0,0635 Wasser.

III. 0,253 Grm. Substanz gaben 0,3154 Kohlensäure und 0,0650 Wasser.

IV. 0,276 Grm. Substanz gaben 71 C.C. Stickstoff bei 11° C. und 721,86 Mm. B.

V. 0,326 Grm. Substanz gaben 82 C.C. Stickstoff bei 12° C. und 717,3 Mm. B.

Nach der Formel $C_{16}H_4N_5O_{11}.NH_4O$ verhalten sich Rechnung und Versuch wie folgt:

	Berechnet.		I.	II.	III.	IV.	V.
C_{16}	96	33,80	33,86	33,36	33,99	—	—
H_8	8	2,82	3,12	2,35	2,85	—	—
N_6	84	29,58	—	—	—	29,27	29,13
O_{12}	96	33,80	—	—	—	—	—
	284	100,00					

Die Stickstoffbestimmung mit Natronkalk gab 19,03 p.C. Stickstoff, N_2 als $2(NO_4)$ angenommen bleiben für N_4 berechnet 19,70 p.C.

Barytsalz.

Die Lösung des reinen Kalisalzes giebt mit Chlorbaryum einen fast zinnoberrothen Niederschlag, der in kaltem Wasser wenig löslich ist, in heissem aber vollständig mit Purpurfarbe.

Getrocknet nimmt er einen prächtig lichtgrünen Metallglanz an und erscheint beim Zerreiben, wobei er etwas elektrisch wird, wieder roth. Er verpufft mit blendend grünem Licht.

Vermischt man concentrirte heisse Lösungen von Cyanbaryum und Pikrinsäure, so wird die Flüssigkeit ebenso blutroth wie bei Anwendung von Cyankalium. Alsbald scheidet sich ein dunkler Niederschlag ab, der in kaltem Wasser wenig löslich ist. Er hat getrocknet eine schöne rothbraune Farbe, ist aber weder krystallinisch, noch in siedendem Wasser ganz löslich. Der aus der heissen Lösung herausgefallene Antheil ist ein purpurbraunes Pulver mit grünem Glanz, der ungelöste Theil braust mit Säuren auf und enthält ohne Zweifel viel kohlensauren Baryt.

Die analysirte Substanz war bei 100° getrocknet.

I. 0,2985 Grm. Substanz gaben 0,3140 Grm. Kohlensäure und 0,042 Grm. Wasser.

II. 0,2195 Grm. Substanz gaben 39 C.C. Stickstoff bei 8,5° C. und 726,38 Mm. B.

III. 0,3172 Grm. Substanz gaben 0,110 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 0,299 Grm. Substanz gaben 0,1052 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet.		I.	II.	III.	IV.
C_{16}	96	28,69	28,69	—	—	—
H_4	4	1,20	1,56	—	—	—
N_5	70	20,92	—	20,41	—	—
O_{11}	88	26,30	—	—	—	—
BaO	76,6	22,89	—	—	22,78	23,11
	334,6	100,00				

Die Stickstoffbestimmung mit Natronkalk gab 12,87 p.C. Stickstoff, für N_3 berechnet sich 12,55 p.C. Stickstoff.

Kalksalz.

Eine heisse, gesättigte Lösung des Ammoniaksalzes mit einer Chlorcalciumlösung versetzt, giebt keinen Niederschlag, sondern lässt nach etwa 24stündigem Stehen ausserordentlich schöne grüne metallglänzende Nadeln des Kalksalzes anschiessen, die oft eine Länge von einem halben Zoll erreichen.

Sie halten bei 100° noch 3 Aeq. Wasser zurück.

I. 0,274 Grm. Substanz gaben 0,306 Grm. Kohlensäure und 0,065 Grm. Wasser.

II. 0,2467 Grm. Substanz gaben 48 C.C. Stickstoff bei 12° C. und 715 Mm. B.

III. 0,300 Grm. Substanz gaben 0,0655 Grm. schwefelsauren Kalk.

IV. 0,308 Grm. Substanz gaben 0,0675 Grm. schwefelsauren Kalk.

Diese Zahlen entsprechen der Formel

$$C_{16}H_4N_5O_{11} . CaO + 3Aq.$$

	Berechnet.		I.	II.	III.	IV.
C_{16}	96	30,67	30,45	—	—	—
H_7	7	2,23	2,63	—	—	—
N_5	70	22,36	—	21,73	—	—
O_{14}	112	35,80	—	—	—	—
CaO	28	8,94	—	—	8,99	9,02
	313	100,00				

Bei 140° verloren 0,449 Grm. Substanz 0,0395 Grm. Wasser = 8,75 p.C., für 3 Aeq. berechnet sich 8,62 p.C.

Das Strontiansalz

wurde durch Zersetzung einer Kalisalzlösung mit salpetersaurem Strontian in der Form einer getrocknet pulverigen, grün glänzenden, undeutlich krystallinischen Ausscheidung erhalten. Es verpufft mit rother Flamme.

Silbersalz.

Der braune Niederschlag, welcher in einer Lösung des Kalisalzes durch salpetersaures Silberoxyd entsteht, trocknet nach dem Auswaschen zu einer dunkelgrünen, metallglänzenden Masse ein.

Er verpufft beim Erhitzen und löst sich in viel siedendem Wasser mit Purpurfarbe. Bei 100° getrocknet gaben:

0,2147	Grm. Substanz	0,2035	Kohlensäure.
0,247	„ „	0,094	Chlorsilber.
0,400	„ „	0,153	„

	Berechnet.		Gefunden.	
C_{16}	96	25,67	25,85	—
H_4	4	1,07	—	—
N_5	70	18,72	—	—
O_{11}	88	23,53	—	—
AgO	116	31,01	30,77	30,93
	374	100,00		

Bleisalz.

Eine Lösung des Kalisalzes wird von einer Bleizuckerlösung ziemlich vollständig gefällt. Der Niederschlag, zunächst braunroth und sehr voluminös, wird nach kurzer Zeit dunkelviolettbraun und pulverig (a). Er löst sich in kochendem Wasser mit Purpurfarbe, die Auflösung überzieht sich bald mit einer bronzefarbigen glänzenden Krystallhaut und setzt Krystalle an, die unter dem Mikroskop betrachtet aus äusserst feinen Nadeln bestehen. Nach dem Trocknen sind sie von lichtbraunrothem Aeusseren mit grünlichem Schimmer.

Auf Platin erhitzt verpuffen sie sehr lebhaft.

Als der rohe Bleizuckerniederschlag (a) mit Wasser angerührt und Schwefelwasserstoff hineingeleitet wurde, war er, obschon die Flüssigkeit mit dem Gase gesättigt war, nur theilweise zersetzt. Beim Auskochen der Masse mit Wasser lief eine gelbrothe Flüssigkeit ab, die nach dem Erkalten braune blättrige Krystallbüschel (b), ansetzte, deren Analyse zeigte, dass sie dieselbe Zusammensetzung haben, wie die von a. Sie glänzen stark aber ohne grünen Schimmer, verhalten sich in der Hitze wie die vorigen, ihre Lösung ist dunkelgoldbraun.

a) bei 100° getrocknet gaben:

0,311 Grm. Substanz 0,2904 Grm. Kohlensäure und 0,043 Wasser.

0,3554 Grm. Substanz 0,1424 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

b) bei 100° getrocknet gaben:

0,300 Grm. Substanz 48,5 C.C. Stickstoff bei 10° und 721,8 Mm. B.

0,301 Grm. Substanz 0,122 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

	Berechnet.		(a)	(b)
C_{16}	96	25,98	25,46	—
H_4	4	1,08	1,53	—
N_5	70	18,94	—	18,36
O_{11}	88	23,83	—	—
PbO	111,5	30,17	29,80	29,83
	269,5	100,00		

Es ergiebt sich also aus den vorstehend beschriebenen Salzen für die darin enthaltene Säure die Formel $C_{16}H_5N_5O_{12}$. Vor allem muss es auffallen, dass das die Formel der aus der Harnsäure abstammenden Purpursäure ist, und dass die Salze, dieser Zusammensetzung nach — denn die freie Purpursäure ist ja nicht bekannt — mit den purpursauren Salzen isomer sind.

Es ist nun höchst interessant, zu vergleichen, wie weit bei dieser Gleichheit der Mengen der constituirenden Bestandtheile auch die chemische und physikalische Aehnlichkeit geht.

1) Die Säure der untersuchten Salze, die ich Isopurpursäure nennen möchte, scheint eben so wenig zu isoliren zu sein, wie die Harnpurpursäure.

Versetzt man eine concentrirte Lösung des Kalisalzes z. B. mit Schwefelsäure, so tritt bald eine Zersetzung ein, die Flüssigkeit verwandelt ihre Farbe in braungelb, es entwickelt sich ein stechender Geruch, der dem der Essigsäure (Cyansäure?) gleicht, zugleich aber nimmt man auch eine Spur Untersalpetersäure wahr, und es scheiden sich braune amorphe Flocken aus, wie sie als Zersetzungsproduct von Cyanverbindungen häufig auftreten.

Filtrirt man ab und dampft ein, befreit dann den Rückstand durch Alkohol von schwefelsaurem Kali und verdunstet die alkoholische Lösung, so scheidet sich aus dieser eine gewisse Menge eines bräunlichen oder orangefarbigen Absatzes ab, welcher nichts Krystallinisches zeigt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit kann sehr concentrirt werden, ohne zu krystallisiren. Endlich erhält man eine dickliche gelbbraune unkrystallinische Masse.

Der Versuch, aus einem der Salze durch andere Säuren, unorganische wie organische (Weinsäure, Oxalsäure), die Säure abzuscheiden, wurde vielfach wiederholt und modificirt, hatte aber immer eine weiter gehende Zersetzung zur Folge.

(Aus diesem Grunde lässt sich auch, so prächtig die Farbe der Lösungen dieser Salze ist, mit denselben nicht färben; ohne Beizen sind sie nicht schön und haltbar, und auf gebeizten Zeugen werden sie rasch zerstört.)

Die Reaction ferner zwischen Metallsalzen und Schwefelwasserstoff führt eben so wenig zum Ziele, denn sie trennt die Metalle nicht vollständig ab, wie bei dem Bleisalz gezeigt ist.

2) Die Säure scheint, wie die Harnpurpursäure es ist, zweibasisch zu sein. Die letzte, dieses Verhältniss der Purpursäure behandelnde Arbeit von Beilstein macht es ersichtlich, wie schwierig es dort ist, zweibasische Salze darzustellen.

Aehnlich verhält es sich auch hier.

Neutrale isopurpursaure Salze scheinen sich zu bilden:

a) Beim Zusammenbringen der Lösung des Kalisalzes mit Aetzkalilösung. Die Flüssigkeit nimmt sogleich eine prächtig dunkelviolette Farbe an und es fällt ein eben solcher Niederschlag heraus, eine Reaction also, die wieder durchaus mit der des purpursauren Kalis oder des Murexids correspondirt. Es gelang aber nicht, die Verbindung schnell genug abzuscheiden. Nach kurzer Zeit, sehr schnell beim Erwärmen, wird sie missfarbig, endlich braun.

Dampft man ab, so erhält man eine zerfliessliche Salzmasse, die sich in Alkohol nicht löst. Auf Zusatz einer stärkeren Säure treten die in 1) beschriebenen Erscheinungen ein.

b) Ganz wie das Kalisalz verhält sich das Ammoniaksalz gegenüber den ätzenden Alkalien.

c) Beim Zusammenreiben des Barytsalzes mit Barytwasser wobei es augenblicklich eben so schön dunkelviolett wird wie das Kalisalz. Darauf folgt aber auch eben so rasch eine Missfarbe und weitere Zersetzung.

d) Beim Vermischen einer Lösung des Kalisalzes mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein braunvioletter, gelatinöser Niederschlag eines basischen Salzes, der leider der Reinigung grosse Schwierigkeiten bot. Ein sehr basisches Salz entsteht auf diese Weise auch aus Murexid (Beilstein).

3) Das Aussehen ziemlich aller der untersuchten Salze ist dem der purpursauren in hohem Grade ähnlich.

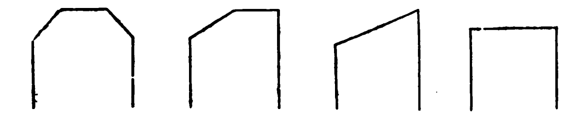
In den Löslichkeitsverhältnissen derselben ist, so weit das ohne quantitative Versuche zu beurtheilen möglich ist, kaum ein Unterschied merklich.

Die Farbe der Lösungen ist von derselben Schönheit wie die der purpursauren Salze.

Die Zersetzung in höherer Temperatur ist nur beim purpursauren Silberoxyd angegeben, welches verpufft. Wahrscheinlich thun das andere Salze auch. Die isopurpursauren Salze verpuffen alle. (Dieser Umstand macht bei den Analysen oft grosse Vorsicht nöthig.)

4) Ueber Krystallform und optisches Verhalten einiger isopurpursauren Salze hatte mein verehrter Freund Professor Grailich die Gefälligkeit mir folgendes mitzutheilen.

„*Isopurpursaures Ammoniak* und *Murexid* verhalten sich krystallographisch und optisch ganz gleich. Bei dem purpursauren Ammoniak sind die Krystalle grösser und an den Enden mehr entwickelt. Es ist aber bei dem einem wie bei dem anderen gewagt, von einem bestimmten Krystallsysteme zu sprechen. Die Umrisse machen das



rhombische System am wahrscheinlichsten; dann müssen aber noch die dünnsten Lamellen für gewöhnliches zerstreutes Tageslicht, wie man es bei Mikroskopen anwendet, absolut undurchsichtig sein, denn ich konnte weder bei dem purpursauren noch bei dem isopurpursauren Salz

beim Decken zwischen den gekreuzten Nikols eine Farbenerscheinung wahrnehmen.

Es ist diess nicht unwahrscheinlich, weil der ausgezeichnete grüne Flächenschiller ein sicheres Merkmal optischer Metallicität ist. Die braune Körperfarbe im diffusen Licht macht eine merkbare Durchsichtigkeit nicht nothwendig.

Die Kaliverbindung scheint der Ammoniakverbindung isomorph zu sein; die Blättchen sind aber minder gut krystallisirt, ihre Umrisse selten zu haben, und was sie alle auszeichnet, ist eine tiefe Streifung, welche wirklich frappant an Schmetterlings-Flügelschuppen erinnert. Einige sehr feine Blättchen, die im auffallenden Licht hellbraun erscheinen, verdanken bei näherer Untersuchung ihre helle Farbe dem Zusammenwirken der braunen Körperfarbe mit dem metallischen grünen Schiller.

Die eigentliche Entscheidung über das Krystallsystem des Murexids sowohl wie der beiden isopurpursauren Salze kann erst geführt werden, wenn entweder noch viel feinere Blättchen oder viel grössere Krystalle hergestellt werden.

Der isopurpursaure Kalk gehört zum rhombischen System; ein rhombisches Prisma, dessen (wahrscheinlich makrodiagonale) Kanten durch breite Pinakoidflächen abgestumpft erscheinen.

Die Enden der Krystalle sind niemals deutlich ausgebildet. Gewöhnlich bricht das Prisma mit einer matten und splittrigen rechtwinklig aufgesetzten Endfläche ab, bei der man im Zweifel bleibt, ob sie wirklich Krystallfläche ist.

Doch zeigen sich Spuren von (wahrscheinlich Brachy-) Domen, ihnen entspricht auch die, an sehr kleinen Aggregaten häufig zu beobachtende Zwillingsbildung, in welcher zwei Prismen unter Winkeln von circa 60° kreuzen.

Die Krystalle sind bis in die kleinsten Splitter fast absolut opak. Die Körperfarbe ist dunkelbraunroth mit einem Stich ins Violette; im reflectirten Licht zeigt sich merklich grüner Schiller von fahlem Tone, ohne dass eine bestimmte Orientirung der Polarisation derselben anzugeben wäre. Wird ein etwas breites und glänzendes Prisma

aus einander gebrochen und werden die Bruchstücke rechtwinklig gekreuzt neben einander gelegt, so zeigt die dichroskopische Lupe kaum eine Spur von Unterschied in den beiden Stücken: in beiden Fällen scheint das Licht, entsprechend den gewöhnlichen Reflexionsgesetzen, am intensivsten und gleich grün gefärbt für Schwingungen rechtwinklig zur Reflexionsebene, sehr schwach und bräunlich gefärbt für Schwingungen in der Reflexionsebene.

Doch mag die schuppige Oberfläche der Krystallflächen wesentlich dazu beitragen, eine Abhängigkeit der Färbung des reflectirten Lichtes von der Orientirung der reflectirten Ebene zu verhüllen."

Die Bildung der Isopurpursäure lässt sich einfach ausdrücken durch:

$$\underbrace{C_{12}H_3N_3O_{14}}_{\text{Pikrinsäure.}} + 3C_2NH + 2HO = \underbrace{C_{16}H_5N_5O_{12}}_{\text{Isopurpursäure.}} + C_2O_4 + NH_3.$$

Freie Pikrinsäure wird übrigens weder in der Kälte noch in der Wärme von Blausäure verändert, wohl aber tritt die Reaction sogleich bei Gegenwart einer Basis ein.

Nicht so leicht wie über die Bildung, scheint es, sich über die innere Zusammensetzung dieser Verbindungen Rechenschaft zu geben.

Nach der Zersetzung zu schliessen, die dieselben mit Säuren erfahren, wobei jener stechende Geruch auftritt, der so sehr an Cyansäure erinnert, könnte man geneigt sein, Cyansäure in ihnen wirklich vorauszusetzen.

Unter dieser Annahme würde man eine Beziehung zur Isocyanursäure finden. Schischkoff betrachtet bekanntlich diese als eine mit einem nitrosubstituirten Nitril verbundene Cyansäure*). Man hätte dann:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_4(H_2X)N \\ C_2HNO_2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Isocyanursäure}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}(H_3X_2)N \\ 2(C_2HNO_2) \end{matrix}\right\}}_{\text{Isopurpursäuue}}$$

und es ist denkbar, dass, wäre eine nitrirte Ameisensäure bekannt, aus dieser unter ähnlichen Bedingungen Isocyanursäure entstehen könnte, wie aus der nitrirten Phenylsäure Isopurpursäure.

---

*) Dies. Journ. LXX, 482.

$$\underbrace{C_2HNO_8}_{\text{Nitroameisensäure.}} + 3C_2NH + 2HO = \underbrace{C_6H_3N_3O_6}_{\text{Isocyanursäure.}} + C_2O_4 + NH_3.$$

$$\underbrace{C_{12}H_3N_3O_{14}}_{\text{Trinitrophenylsäure.}} + 3C_2NH + 2HO = \underbrace{C_{16}H_5N_5O_{12}}_{\text{Isopurpursäure.}} + C_2O_4 + NH_4.$$

Anderestheils liegt es nahe, einen Zusammenhang mit der Pikraminsäure zu suchen, die durch reducirende Agentien aus der Pikrinsäure entsteht.

In der That unterscheidet sich die Formel der Isopurpursäure von der der Pikraminsäure durch die Elemente der Cyansäure.

$C_{16}H_5N_5O_{12}$	Isopurpursäure.
$C_{12}H_5N_3O_{10}$	Pikraminsäure.
$C_4\ \ N_2O_2$	Cyansäure.

Pikraminsäure konnte jedoch trotz mehrerer Versuche unter den Zersetzungsproducten der Isopurpursäure nicht gefunden werden.

LIX.
Ueber das sogenannte Cyanoform.

Von

Dr. C. **Nachbaur.**

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Akadem. d. Wissensch. zu Wien. XXXV. Band.)

Eine dem Chloro-, Bromo- und Jodoform analoge Cyanverbindung C_2HCy_3 ist mit Sicherheit nicht bekannt. Doch vermuthete Bonnet*) eine solche in der Flüssigkeit welche er durch Destillation von essigsaurem Kalk mit gleich viel Berlinerblau oder Cyanquecksilber erhielt, von der er angiebt, dass sie weder Aceton noch Essigsäure, noch Blausäure enthalte, sondern bloss aus Cyanoform

*) Institut 1837, 196, 47. Dies. Journ. X, 207. Gmelin, Handbuch 4, 509.

und Wasser bestehe, welches letztere durch Chlorcalcium abgetrennt werden könne. Das Cyanoform beschreibt er als eine farblose, ziemlich flüchtige, nach Blausäure und Tabaksrauch riechende, neutrale, nicht entflammbare, in Aether, Weingeist und Wasser lösliche Flüssigkeit. Analysen liegen nicht vor.

Ein Körper dieser Art schien manches Interesse zu bieten und eines genaueren Studiums werth zu sein.

Ich habe durch Herrn Professor Hlasiwetz dazu veranlasst, die Reaction wiederholt, und, nachdem sich bald gezeigt hatte, dass Bonnet's Angaben mehrfach irrig sind, die nachstehenden Versuche unter seiner freundlichen Leitung ausgeführt.

Das Gemenge von Cyanquecksilber und entwässertem essigsauren Kalk wurde in kleinen Partien (etwa zu 2 Loth — grössere Mengen auf einmal angewendet liefern eine kleinere Ausbeute und sind besonders ärmer an dem wichtigsten Product dieser Reaction) — über der Weingeistlampe bei mässiger Hitze destillirt. Man erhält eine gelbliche, bald braun werdende, empyreumatisch und stark nach Blausäure riechende Flüssigkeit, es wird viel Quecksilber reducirt, gegen das Ende hin erscheinen Krystalle im Retortenhals, die sich wie Acetamid verhalten und in der Retorte bleibt ein kohliger Rückstand. Die Ausbeute ist gering.

Dieses Rohproduct ist ein ziemlich complicirtes Gemisch; es enthält Acetonitril, Aceton und Blausäure; das aber, was Bonnet für Cyanoform hielt, ist eine eigenthümliche neue Basis, deren Beschreibung vornehmlich diese Zeilen gelten sollen, und die man in folgender Weise gewinnt:

Es wird zunächst im Wasserbade rectificirt.

Lange Zeit erhält sich hierbei der Siedpunkt der Flüssigkeit zwischen 77—80° C. und es geht etwa die Hälfte derselben vollkommen farblos über. Sie wird für sich aufgefangen. Weiterhin wird die Destillation langsam und man entfernt das Bad.

Von nun an prüft man von Zeit zu Zeit die fallenden Tropfen auf einem Uhrglase, indem man sie vorsichtig mit

einem Tropfen gesättigter Oxalsäurelösung oder Schwefelsäurehydrat zusammenfliessen lässt; wenn sie hierbei krystallinisch erstarren, so wechselt man die Vorlage neuerdings.

Das nun Uebergehende enthält die flüchtige Basis, die für sich leider sehr unbeständig ist, aber doch einige Verbindungen giebt, die über ihre Natur ein Urtheil erlauben. Diese Base hat folgende Eigenschaften:

Sie ist farblos, von einem eigenthümlichen unangenehmen an Propylamin erinnernden Geruch und von alkalischer Reaction. Mit der Zeit wird sie gelblich.

Beim längeren Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich unter Abgabe von Blausäure. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether.

Mit Platinchlorid entsteht ein spärlicher krystallinischer Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd giebt eine Fällung von Cyansilber, Eisenchlorid einen braunen Niederschlag, der, waren die Verhältnisse passend getroffen, sich bläut, wenn man die Flüssigkeit erhitzt. Eisenvitriol erzeugt einen gelbbraunen Niederschlag, der beim Kochen pulverig und licht grün wird. Wird derselbe mit Cyankalium behandelt, so bringt Eisenchlorid im Filtrat die Reaction des Blutlaugensalzes hervor.

Mit Quecksilberoxyd erwärmt bildet sich Cyanquecksilber, es entwickelt sich vom Quecksilberoxyd aus ein Gas, und neben einem ammoniakalischen nimmt man einen ätherartigen Geruch wahr.

Die Reindarstellung dieser Basis für den Zweck der Analyse wurde vergeblich versucht. Ihre Salze allein können als Anhaltspunkte für ihre Zusammensetzung angeführt werden.

Oxalsaures Salz.

Bringt man mit der Vorsicht, einen Ueberschuss zu vermeiden, concentrirte Oxalsäurelösung mit der Basis zusammen, so erstarrt sofort das Ganze zu einem Haufwerk blendend weisser nadelförmiger Krystallchen. Man drückt zwischen feiner Leinwand die Lauge ab, spült mit eiskaltem Wasser etwas nach, bringt sie sodann zwischen

Papier und setzt sie in einer Presse einem solchen Druck aus, dass sie trocken und zerreiblich werden.

Man muss sich mit dieser Reinigungsart begnügen, denn sie können aus warmem Wasser nicht ohne Zersetzung umkrystallisirt werden. Kocht man gar ihre Lösung, so entweicht viel Blausäure und es hinterbleibt eine Lösung von oxalsaurem Ammoniak.

Das Salz von mehreren Bereitungen unter der Luftpumpe getrocknet, gab bei der Analyse:

I. 0,291 Grm. Substanz 0,491 Grm. Kohlensäure und 0,2025 Grm. Wasser.

II. 0,2885 Grm. Substanz gaben 0,4923 Grm. Kohlensäure und 0,194 Grm. Wasser.

III. 0,301 Grm. Substanz gaben 60 C.C. Stickstoff bei 17,5° C. und 717,3 Mm. B.

Hieraus berechnet:

	Berechnet.		I.	II.	III.
C_{20}	120	46,15	46,01	46,53	—
H_{20}	20	7,69	7,73	7,47	—
N_4	56	21,54	—	—	21,69
O_8	64	24,62	—	—	—
	260	100,00			

Es wurde auch der Cyangehalt des Salzes so wie der der Oxalsäure direct bestimmt. Zur Fällung des ersteren wurde die Lösung des Salzes, schwach mit Salpetersäure angesäuert längere Zeit mit Silbersolution digerirt. Die Oxalsäurebestimmung geschah mit einer ammoniakalischen Chlorcalciumlösung.

I. 0,286 Grm. Substanz gaben 0,297 Grm. Cyansilber.

II. 0,5873 Grm. Substanz gaben 0,2244 Grm. kohlensauren Kalk.

III. 0,3056 Grm. Substanz gaben 0,118 Grm. kohlensauren Kalk.

Diesen Bestimmungen nach wird die Formel des Salzes

	Berechnet.		I.	II.	III.
$C_{12}H_{18}N_2$	118	45,39	—	—	—
C_4N_2	52	20,00	20,14	—	—
$C_4H_2O_8$	90	34,61	—	34,38	34,64
$C_{20}H_{20}N_4O_8$	260	100,00			

Schwefelsaures Salz.

Die Verbindung der Basis mit Schwefelsäure erfolgt unter denselben Bedingungen wie die mit Oxalsäure. Es entsteht sofort eine steife Krystallmasse, die man so behandelt wie die vorige. Zu bemerken ist nur, dass ein geringer Ueberschuss der Säure genügt, das Ganze wieder aufzulösen, wesshalb man mit dem Zubringen derselben sehr vorsichtig sein muss, denn aus solcher Lösung ist das Salz nicht mehr zu erhalten.

Es ist auch in Wasser löslicher als das oxalsaure Salz. Beim Kochen zersetzt es sich wie dieses.

Die Analysen ergaben:

I. 0,2894 Grm. Substanz gaben 0,384 Grm. Kohlensäure und 0,1955 Grm. Wasser.

II. 0,3175 Grm. Substanz gaben 0,422 Grm. Kohlensäure und 0,2174 Grm. Wasser.

III. 0,2598 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Peligot 0,0535 Grm. Stickstoff.

IV. 0,2672 Grm. Substanz gaben 51 C.C. Stickstoff bei 25° C. und 715 Mm. B. (nach Dumas.)

V. 0,2885 Grm. Substanz gaben 57 C.C. Stickstoff bei 23° C. und 717 Mm. B. (nach Dumas.)

IV. 0,2498 Grm. Substanz gaben 0,228 Grm. schwefelsauren Baryt.

VII. 0,3034 Grm. Substanz gaben 0,2798 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	Berechnet.		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C_{16}	96	35,82	36,15	36,24	—	—	—	—	—
H_{20}	20	7,46	7,50	7,60	—	—	—	—	—
N_4	56	20,89	—	—	20,61	20,79	20,9	—	—
O_2	16	5,98	—	—	—	—	—	—	—
S_2O_6	80	29,85	—	—	—	—	—	31,57	31,62
	268	100,00							

(Der Ueberschuss der Schwefelsäure rührt wohl davon her, dass das Salz nicht umkrystallisirt werden konnte.)

Es ergab ferner die Bestimmung des Cyans:

0,4005 Grm. Substanz gaben 0,3913 Cyansilber.

		Berechnet.	Gefunden.
$C_{12}H_{18}N_2$	118	—	—
C_4N_2	52	19,40	18,97
$S_2H_2O_8$	98	—	—
$C_{16}H_{20}N_4O_8S_2$	268		

Mit Salzsäure und Salpetersäure wurden keine Salze erhalten, die für die Analyse brauchbar gewesen wären.

Die mit diesen Säuren neutralisirte Basis liefert beim langsamen Verdunsten eine dickliche zerfliessliche Masse. Auch Bernsteinsäure verhielt sich nicht wie die homologe Oxalsäure.

Verbindung von Jodquecksilber.

Die Basis löst Quecksilberjodid bei gelindem Erwärmen in beträchtlicher Menge. Hierbei bildet sich, namentlich wenn man sie unverdünnt verwendet, mehr als eine Verbindung. Das hauptsächliche Product dieser Reaction erhält man rein, wenn man eine mässig concentrirte wässrige Lösung der Basis mit Jodquecksilber in der Wärme sättigt, die klare Flüssigkeit abgiesst und erkalten lässt. Es bilden sich sehr bald Krystalle der Verbindung, die endlich die ganze Flüssigkeit erstarren machen. Es sind silberglänzende Blätter von grösster Schönheit, nur leider auch nicht sehr beständig. An der Luft liegend werden sie bald roth, Wärme vertragen sie gar nicht und selbst unter der Luftpumpe nehmen sie wenigstens eine gelbe Farbe an. In kaltem Wasser lösen sie sich sehr wenig. Die Analyse führte zu dem empirischen Ausdruck $C_{16}H_{18}N_4Hg_8J_4$.

I. 0,9911 Grm. Substanz gaben 0,2347 Grm. Kohlensäure und 0,095 Grm. Wasser.

II. 0,6661 Grm. Substanz gaben 0,4127 Grm. Quecksilbersulphid.

III. 0,697 Grm. Substanz gaben 0,404 Grm. Quecksilbersulphid.

IV. 0,6331 Grm. Substanz gaben mit Soda geglüht 0,3982 Grm. Jodsilber*).

---

*) Mit Benutzung der Methode von Neubauer und Kerner. Ann. d. Chem. u. Pharm. CI, 355 u. dies. Journ. LXXI, 104.

In 100 Theilen:

	Berechnet.		I.	II.	III.	IV.
C_{16}	96	6,49	6,45	—	—	—
H_{18}	18	1,22	1,07	—	—	—
N_4	56	3,78	—	—	—	—
Hg_8	800	54,13	—	53,41	53,65	—
J_4	508	34,37	—	—	—	33,98
	1478					

Höchst wahrscheinlich ist in dieser Verbindung ein Theil des Quecksilbers an Cyan gebunden anzunehmen.

Die beschriebenen Eigenschaften und Verbindungen der Base werden hinreichen, sie vorkommenden Falls wieder zu erkennen, oder sich ihrer zu erinnern, wenn die Synthese zu einem Körper von der Formel $C_{16}H_{18}N_4$ geführt haben wird.

Bis dahin lässt sich über ihre Constitution nur vermuthungsweise etwas aussprechen. Dass sie C_4 und N_2 als Cyan enthält, scheint ausser Zweifel. Nach Abzug dessen bleibt $C_{12}H_{18}N_2$, das ist der Ausdruck für 2 Aeq. Trimethylamin.

Vielleicht gehört der Körper in die Classe der mit Cyan gepaarten Ammoniakderivate, davon ein Repräsentant Hofmann's Cyananilin ist. Z. B.

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_2\\(C_2H_3)_2\\(C_2H_3)_2\end{matrix}\right\}N_2 + Cy_2 \text{ und } \left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + Cy_2.$$

Ganz vollständig würde die Uebereinstimmung in der Constitution sein, wenn man $C_{26}H_{18}N_4$ als $\left.\begin{matrix}(C_6H_7)_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + Cy_2$ schreiben und den Körper der Propylreihe zuzählen dürfte.

Man weiss, dass die Salze des Cyananilins die Zersetzbarkeit der beschriebenen theilen und grösstentheils nicht umzukrystallisiren sind.

Leitet man in Trimethylamin Cyangas, so wird es schnell absorbirt, erwärmt sich und färbt sich dunkelbraun.

Nach kurzer Zeit scheidet sich eine grosse Menge eines braunen, paracyanähnlichen Niederschlags ab. Die Reaction konnte nur mit kleinen Mengen angestellt werden, und es wurde versucht, das ziemlich charakteristische Quecksilbersalz zu erhalten. Mit Wasser verdünnt, von

dem braunen Körper abfiltrirt, löste die Flüssigkeit in der Wärme Jodquecksilber auf und gab eine Verbindung, welche dem freien Auge der beschriebenen sehr ähnlich schien, unter dem Mikroskop betrachtet jedoch zerschlitzte Formen zeigte, die sich von denen der anderen wesentlich unterschieden.

Es ist oben gesagt, dass die flüchtigere Partie des Destillationsproductes von essigsaurem Kalk und Cyanquecksilber Aceton und Acetonitril enthält. Für die Gegenwart des Letzteren lassen sich nur Reactionen anführen; es rein abzutrennen ist nicht gelungen.

Das flüchtige Gemisch, ursprünglich farblos, bräunt sich nach kurzem Stehen und lässt einen braunen Absatz fallen. Es reagirt alkalisch. Mischt man es mit einer concentrirten Lösung von Oxalsäure und rectificirt, so erhält man ein nach Aceton und Blausäure riechendes Destillat. Das Acetonitril scheint dabei ganz zersetzt zu werden.

Stellt man das Destillat über kohlensaures Kali und rectificirt wieder, so geht eine Flüssigkeit über von allen Eigenschaften des Acetons, die auch mit zweifach schwefligsaurem Alkali die bekannte Doppelverbindung giebt.

Eine andere Partie des ursprünglichen Gemisches wurde mit verdünnter Kalilösung gewaschen, um die Blausäure zu binden, und zeigte dann abgezogen und getrocknet sehr entschieden den eigenthümlichen Geruch des Acetonitrils, neben welchem der des Acetons sehr zurücktritt. Sie brannte mit der von Hofmann zuerst beobachteten charakteristischen Cyanflamme.

Die Siedpunkte des Acetons und Acetonitrils liegen einander zu nahe, als dass eine Trennung durch fractionirte Destillation möglich gewesen wäre. Als man in der Weise mit Schwefelsäure behandelte, wie Hofmann und Buckton verfuhren, um das Acetonitril in Disulfometholsäure zu verwandeln, traten zwar die dieser Reaction entsprechenden Erscheinungen ein, allein das erhaltene Barytsalz schien seinem Gehalt an Basis zufolge nur methylschwefelsaurer Baryt zu sein.

LX.
Einwirkung des Ozons auf organische Substanzen.

Von einer grösseren Versuchsreihe theilt E. v. Gorup-Besanez (Ann. d. Chem. u. Pharm. CX, 86) vorläufig die zuerst erhaltenen Resultate mit, welche das Verhalten der reinen Substanzen (ohne Zusatz von Säure oder Alkali) gegen Ozon betreffen. Die schon sonst hinreichend bekannte Eigenschaft des Ozons, wesentlich oxydirend zu wirken, hat sich auch in diesen Versuchen bestätigt und diejenigen Substanzen, die andern Oxydationsmitteln widerstehen, scheinen sich auch gegen Ozon indifferent zu verhalten. Unter den zu den Versuchen gewählten Substanzen befinden sich eine Anzahl solcher, deren Verhalten besonders desshalb von Interesse war, weil sie ein wichtiges Material im Stoffwechsel des thierischen Organismus bilden. An ihnen hat sich gezeigt, dass sie — vorbehaltlich weiterer Untersuchungen bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer Substanzen — durch Ozon nicht verändert werden und daher im thierischen Körper nur solchen Umsetzungen zu unterliegen scheinen, die man Spaltungen zu nennen pflegt. Dahin gehören Kreatin, Leucin, Hippursäure, Harnstoff, Galle, Zucker, Amygdalin und Salicin, sämmtlich Stoffe, die vorzugsweise durch Fermente zersetzt werden; eine Ausnahme macht nur die ebenfalls hierher gehörige Gerbsäure. Hefe und Emulsin werden durch Ozon energisch angegriffen.

Das zu den Versuchen erforderliche Ozon gewann der Verf. in der Regel mittelst Phosphors in grossen Ballons, die vor dem Einführen der zu prüfenden Substanz völlig von phosphoriger Säure frei gewaschen waren; bisweilen wurde auch die ozonisirte Luft durch Wasser aus dem Ballon verdrängt und in langsamem Strom durch die zu prüfende Lösung oder Suspension der Substanz geleitet. Die Behandlung der Substanz mit Ozon geschah so lange, als dieselbe noch Ozon aufnahm, was bei einigen Wochen lang dauerte.

Es wurden von Ozon *nicht* verändert folgende Körper: *Harnstoff*, *Allantoin*, *Alloxan*, *Kreatin*, *Leucin*, *Fibrin*, *Leim*, *Amylum*, *Rohrzucker*, *Milchzucker*, *Inosit*, *Galle*, *Hippursäure*, *Amygdalin*, *Salicin*. Zersetzt wurden die nachstehend aufgeführten unter den dabei bemerkten Erscheinungen.

Cyankalium in wässeriger Lösung nimmt sehr begierig Ozon auf uud wird vollständig in cyansaures Kali verwandelt, welches alle bekannten Reactionen, auch den Harnstoff, giebt.

Harnsäure, in wenig Wasser aufgeschlämmt, wird durch Ozon allmählich gelöst und beim vorsichtigen Verdunsten der Lösung scheiden sich zuerst Krystalle von Allantoin, dann von Harnstoff aus, Oxalsäure aber konnte nicht aufgefunden werden. Die Krystalle des Allantoins waren durch eine fremde Substanz gelblich gefärbt und diese reducirte bei der Ueberführung des Allantoins in die Silberverbindung eine beträchtliche Menge des Silbersalzes, blieb auch beim Umkrystallisiren des Allantoins in der Mutterlauge, konnte aber nicht näher untersucht werden.

Kreatinin wird von Ozon in eine Säure und wahrscheinlich in Kreatin verwandelt. Weiteres müssen spätere Versuche lehren.

Albumin, in klarer Lösung als filtrirtes Hühnereiweiss angewendet, verändert sich schnell. Die Lösung wird zuerst trübe, in reflectirtem Licht röthlich, in durchfallendem grünlich gelb, der Schaum ist mit zahlreichen grauweissen zähen faserigen Coagulis durchsetzt, die sich später in der heller werdenden Flüssigkeit allmählich wieder auflösen. Zuletzt hat sich eine nur sehr leicht getrübte schwach saure Flüssigkeit gebildet, die nicht mehr schäumt, gekocht klar bleibt, durch Säuren und Metallsalze, mit Ausnahme des Bleiessigs, nicht mehr gefällt, aber durch Alkohol stark getrübt wird. Beim Verdampfen im Wasserbad hinterbleibt ein bräunlicher Syrup, der sich theilweis in Alkohol löst und weder Leucin noch Harnstoff enthält, jedoch lange glänzende Prismen von (vielleicht) Benzoësäure liefert. Der in Alkohol unlösliche Theil verhält sich wie der entsprechende des Harnrückstandes, reagirt sauer, giebt schwer verbrennliche Kohle und sehr

wenig Aschenrückstand. Das Umwandlungsproduct des Albumins durch Ozon hat die meiste Aehnlichkeit mit den sogenannten Peptonen d. h. dem Product der Zersetzung des Albumins durch Magenferment.

Caseïn, gelöst, trübt sich anfangs durch Ozon, giebt aber keine Coagula. In einer gewissen Zeit fällt Essigsäure die Lösung nicht mehr, sie coagulirt aber beim Kochen und wird durch Salpetersäure gefällt, hat also nun die Eigenschaften einer Albuminlösung. Zuletzt verhält sie sich wie das aus Albumin erhaltene Endproduct der Ozonwirkung.

In der Milch werden durch Ozon das Caseïn bald, die Fette nur sehr langsam und der Milchzucker gar nicht zerstört.

Amylalkohol absorbirt Ozon anfangs schnell, später langsam. Zuerst bildet sich Valeraldehyd und dann Valeriansäure.

Zimmtöl nimmt unbegränzte Mengen Ozon auf, verändert sich aber dadurch anscheinend nicht, sondern scheint wie das Terpentinöl ein Ozonträger, denn es wirkt alsdann wie ozonisirtes Terpentinöl.

Ochsengalle, die von Schleim, Farbstoff und Fetten gereinigt war, in Wasser gelöst, wird von Ozon nicht angegriffen, aber Galle, aus der Blase unmittelbar entlehnt, wird durch Ozon allmählich vollständig entfärbt und die farblose Lösung hinterlässt beim Verdampfen gereinigte Galle.

Gerbsäure ist eine von den Substanzen, die das Ozon am begierigsten aufnehmen. Ihre Lösung färbt sich bis zu einem bestimmten Punkt der Einwirkung dunkelbraunroth, dann heller und zuletzt ist sie schwach weingelb. Beim Verdampfen bleibt nur ein höchst unbedeutender bräunlicher Rückstand und es scheint das Ende der Einwirkung eine vollständige Verbrennung der Säure zu sein. Als Zwischenproduct entstehen Oxalsäure und ein Stoff, der alkalische Kupferoxydlösung in gelinder Wärme schon reducirt, aber nicht gährungsfähig ist.

LXI.
Die flüchtige Säure der Vogelbeeren.

Der bekannte durchdringende Geruch, der sich beim Erhitzen des mit Kalk nicht vollständig gesättigten Vogelbeerensafts, entwickelt, rührt von einer flüchtigen Säure her, die sich in Gestalt eines Oeles verdichten lässt und von A. W. Hofmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CX, 129) näher untersucht ist.

Das Material zu den Versuchen gewann Dr. G. Merck aus dem Saft unreifer Vogelbeeren, aus welchem sich der saure äpfelsaure Kalk zuvor abgesetzt hatte, durch Destillation über freiem Feuer. Als die übergehende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte, wurde in die Blase verdünnte Schwefelsäure gegeben und nun von Neuem saures Destillat gewonnen. Dieses ganze Destillat sättigte man mit Soda, dampfte zur Trockne und zersetzte die Salzmasse mit mässig verdünnter Schwefelsäure. Dabei schied sich die Säure auf der Salzlösung als braune Oelschicht aus und diese wurde in Aether gelöst und nach dem Verdunsten des Aethers der Destillation unterworfen.

Der Hauptbestandtheil ging zwischen 200 und 225° C. über, in der Retorte blieb stets eine gelbe harzartige Materie zurück, die nichts anderes als eine isomere Modification derselben ölartigen Säure war.

Das frisch destillirte reine Oel ist farblos, von eigenthümlich aromatischem, in Dampfform betäubendem Geruch, 1,068 spec. Gew. bei 15° und 221° C. Siedepunkt unter 0,755 Mm. Druck. Es löst sich in Wasser ein wenig, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether und hat den Charakter einer schwachen Säure, der Verf. nennt es desshalb *Parasorbinsäure*. Für sich, wie im Wasserstoffstrom, destillirt verwandelt es sich jedesmal zu einem Antheil in eine gelbe harzähnliche durchsichtige Substanz, ähnlich wie es das Styrol thut.

Die Parasorbinsäure löst sich in den Alkalien, alkalischen Erden und in den kohlensauren Alkalien, ohne jedoch aus letzteren Kohlensäure auszutreiben. Eine krys-

tallisirbare Verbindung ist von keinem Salze zu erhalten. Die Säure besteht aus $C_{12}H_8O_4$, in 100 Th.;

			Berechnet.
C	64,01	64,27	64,28
H	7,06	7,38	7,14
O	—	—	28,58

Die Silberverbindung, eine weisse gallertartige, am Licht bald sich schwärzende Substanz, besteht aus $C_{12}H_7AgO_4$.

Die bemerkenswertheste Umwandlung erleidet diese Säure, wenn sie mit festem Kalihydrat oder concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt oder mit starker Chlorwasserstoffsäure längere Zeit gekocht wird. Sie verwandelt sich dann in eine isomere krystallisirbare Säure, die

Sorbinsäure, welche in heissem Wasser schwer löslich ist und daher leicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, am besten krystallisirt erhält man sie aus einem Gemisch von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Wasser. Die Säure ist geruchlos, schmilzt trocken bei 134,5°, mit Wasser übergossen schon bei 100°, wenn das Wasser zu ihrer Lösung nicht ausreichend ist. In hoher Temperatur ist sie flüchtig. Die untersuchten Verbindungen derselben sind folgende:

Sorbinsaures Silberoxyd, $C_{12}H_7AgO_4$, ist ein weisser, kaum krystallinischer unlöslicher Niederschlag, durch doppelte Zersetzung zu erhalten.

Sorbinsaurer Baryt, $C_{12}H_7BaO_4$, bleibt beim Verdampfen als krystallinischer Rückstand und scheidet sich beim Erkalten einer mit Alkohol versetzten wässrigen Lösung in silberglänzenden Schuppen aus.

Das *Kalksalz*, $C_{12}H_7CaO_4$, gleicht dem vorigen, ist ebenfalls wasserfrei.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in schönen langen Nadeln, die sehr leicht löslich sind und an der Luft einen Theil Ammoniak verlieren.

Das *Kali-* und *Natronsalz* sind äusserst löslich und schwer krystallisirbar.

Die concentrirte Lösung des Ammoniaksalzes giebt

einen Niederschlag mit Chlorcalcium, Zinksulfat und Manganoxydulsulfat (weiss krystallinisch), essigsaurem Blei, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorid (ebenfalls weiss, aber amorph), schwefelsaurem Eisen und Eisen-Alaun (schmutzig gelb), Nickelsulfat und Kupfersulfat (grünlich amorph), Thonerde- und Chrom-Alaun in der Kälte weiss, aus Sorbinsäure bestehend, in der Hitze fallen aber Verbindungen mit den Basen nieder. Nicht gefällt werden die Salze von Baryum, Strontium, Magnesium, Kobalt.

Sorbinsaurer Aether, $C_{12}H_7(C_4H_5)O_4$, kann auf gewöhnliche Art, aber auch durch Zersetzung des Sorbylchlorids mit Alkohol erhalten werden. Er ist farblos, leichter als Wasser, siedet bei 195,5°, riecht ähnlich wie Benzoëäther.

Sorbylchlorid wird aus der Säure oder deren Kalisalz auf bekannte Art durch Chlorphosphor dargestellt, und giebt mit Ammoniak Sorbamid mit Anilin Sorbanilid.

Sorbamid entsteht bei Einwirkung des trocknen kohlensauren Ammoniaks auf das rohe Sorbylchlorid oder aus dem sorbinsauren Aether und Ammoniak bei 120°. Es bildet weisse leicht schmelzbare Nadeln, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_7O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$, die leicht in Wasser und Weingeist sich lösen.

Sorbylanilid ist ölartig und erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch, in Wasser nicht löslich.

Der Verf. stellt schliesslich eine Vergleichung der fetten und aromatischen Säuren mit der Sorbinsäure an und hebt hervor, dass der letzteren Wasserstoffgehalt das arithmetische Mittel ist zwischen dem der beiden andern Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalt

$C_{12}H_{12}O_4$ $C_{12}H_8O_4$ $C_{12}H_4O_4$
Sorbinsäure.

oder für denselben Wasserstoffgehalt besitzt sie das arithmetische Mittel des Kohlenstoffgehalts

$C_8H_8O_4$ $C_{12}H_8O_4$ $C_{16}H_8O_4$.
Buttersäure. Sorbinsäure. Toluylsäure.

LXII.
Ueber die Verbindungen der Alkoholradicale mit der sogenannten Phosphorgruppe und dem Zinn, Blei, Zink, Quecksilber und Cadmium.

Von

Dr. **Rud. Nagel.**

Die Untersuchungen über die Verbindungen der Alkoholradicale haben, obwohl erst vor einem Jahrzehnt begonnen, doch schon einen so bedeutenden Umfang gewonnen, und die Chemiker, welche sich mit ihnen beschäftigt haben, sind bei der Aufstellung der Formeln für diese Verbindungen von so verschiedenen Ansichten ausgegangen, dass es zweckmässig scheint, die diesen Gegenstand betreffenden einmal zusammenzustellen und von einem bestimmten Gesichtspunkte aus zu betrachten. Ich habe es versucht, im Folgenden diese Aufgabe zu lösen, und sowohl historisch den Inhalt der vielen hierher gehörigen zerstreuten Abhandlungen in kurzem Abrisse vorzuführen, als den Gegenstand kritisch zu beleuchten, und zugleich zu zeigen, welche Punkte noch ferneren Untersuchungen überlassen bleiben, um unsere Kenntnisse der fraglichen Classe von Verbindungen zu vervollständigen.

Die Elemente, deren Verhalten zu den Alkoholradicalen wir einer specielleren Betrachtung unterwerfen wollen, sind folgende:

Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth, Zinn, Blei, Zink, Quecksilber, Cadmium.

Die Verbindungen des Stickstoffs mit den Radicalen, die sogenannten Ammoniakbasen, bilden eine geschlossene Gruppe für sich, und ich werde sie daher nur der Beziehung wegen, welche sie zur geschichtlichen Entwicklung der zu besprechenden Verbindungen haben, anführen können.

Was jene vorhergenannten Elemente betrifft, so schei-

den sie sich nach ihrem Verhalten zu dem Aethylen in zwei Hauptgruppen, in deren eine die Körper Arsen, Antimon und Wismuth mit dem Phosphor zusammenzustellen sind, während die andere von den Metallen Zinn, Blei, Zink, Quecksilber und Cadmium gebildet wird. Wie sich bei der Vergleichung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Arsen und Antimon schon lange herausgestellt hat, hängt es von der speciellen Auffassung eines jeden Chemikers ab, zu welcher der beiden Hauptgruppen, den Metallen oder den Metalloiden er dieselben zählen will. Denn wenn auch einerseits ihr metallisches Aussehen, und ihr ganzes sonstiges physikalisches Verhalten sie als vollständig zu den Metallen gehörig charakterisirt, und sie auch vermöge chemischer Reactionen dem Zinn sehr nahe stehen, so zeigen sie doch in ihren Verbindungen mit dem Wasserstoff und in den engen Beziehungen zwischen ihrem Aequivalentgewicht und dem des Phosphors eine so entschiedene Aehnlichkeit mit diesem Metalloide, dass sie wahrhaft auf der Grenze zwischen jenen beiden Gruppen stehen, und es daher nur von der individuellen Ansicht eines Jeden abhängt, ob er jenen mehr physikalischen oder diesen mehr chemischen Rücksichten grössere Bedeutung beilegen will. — Wir haben sie jedoch hier nur in ihren Beziehungen zu den Alkoholradicalen, also in rein chemischen, zu betrachten, und wenn man die daraus resultirenden Verbindungen

$$PAe_3 \quad AsAe_3 \quad SbAe_3$$
$$PAe_4 \quad AsAe_4 \quad SbAe_4$$

und deren chemisches Verhalten mit einander vergleicht, und den Körpern welche unter denselben Umständen von dem Zinn, Blei, Zink u. s. w. gebildet werden

$Sn_2Ae_3, Sn_4Ae_3, Pb_2Ae_3, ZnAe, Hg_2Ae$ u. s. w.

gegenübergestellt, so geht aus der vollkommnen Analogie, dem vollständigen Parallelismus, welche jene ersten Verbindungen zeigen, mit der grössten Bestimmtheit hervor, dass man das Arsen und Antimon von den Metallen Zinn etc. trennen und dem Phosphor zuordnen muss.

An sie schliesst sich übrigens das weniger wichtige Wismuth noch an, welches mit dem Aethyl die analo

Verbindung = $BiAe_3$ bildet, und wenn es auch noch nicht gelungen ist, den dem

$$PH_3, AsH_3, SbH_3$$

entsprechenden Wismuthwasserstoff darzustellen, so darf man das Wismuth doch wegen seiner Analogie mit jenen Elementen bei der Betrachtung der Aethylverbindungen nicht von ihnen trennen, obgleich man anerkennen muss, dass es sich lange nicht so genau an sie anschliesst, als diese sich unter einander nahe stehen.

Es ist demnach gerechtfertigt, wenn wir die zu betrachtenden Verbindungen der Alkoholradicale in zwei Classen scheiden:

1) Die Verbindungen mit der sogenannten Phosphorgruppe (P, As, Sb, Bi).

2) Die Verbindungen mit den Metallen Sn, Pb, Zn, Hg und Cd.

Das erste Beispiel eines organischen Körpers, welcher eins jener oben genannten Elemente enthält, wurde um **1760** von Cadet bei der Destillation von arseniger Säure mit essigsaurem Kali gefunden, wobei er eine an der Luft rauchende, arsenhaltige organische Verbindung gewann, deren Natur und Zusammensetzung indessen unbekannt blieb. In neuerer Zeit erst gelang es Bunsen, aus jener Cadet'schen Flüssigkeit eine Menge neuer Körper darzustellen, welche alle einen Kern von der Zusammensetzung AsC_4H_6 enthielten; er arbeitete nun weiter, isolirte die Verbindung AsC_4H_6, und stellte jene gewonnenen Verbindungen auch synthetisch dar. Als endlich Kolbe nachwies, dass das C_4H_6 als zwei Atome Methyl aufzufassen sei, war der grosse Fortschritt gethan, welcher zu den Versuchen führte, auch die andern Alkoholradicale in Bezug auf ihr Verhalten zu den Elementen der Phosphorgruppe und den Metallen zu prüfen. — Es folgten darauf **1847** Abhandlungen von Thenard über die Phosphormethylverbindungen, worin er dieselben jedoch als Verbindungen des Phosphors mit dem Methylen annahm; dann veröffentlichte **1849** Frankland seine Un-

tersuchungen über die Einwirkung von Jodäthyl auf metallisches Zink, welche freilich den Beweis lieferten, dass das Zink mit dem Aethyl eine Verbindung eingehen könne, allein die Resultate waren zu wenig bestimmt, und Frankland sprach damals mehr Vermuthungen über die mögliche Herstellung der hierher gehörigen Verbindungen aus, als dass er genaue, durch Analysen bestätigte Resultate mittheilte. Die erste Untersuchung, welche durch eine Menge genauer Analysen und bestimmter Formeln nachwies, dass ein anorganisches Element Verbindungen mit den Alkoholradicalen eingehen könne, war die von Löwig und Schweizer 1850 veröffentlichte über die Stibäthyle. Sie zeigte, dass, was vorher nur bei dem Kakodyl bekannt, bei andern wohl vermuthet aber nicht bewiesen war, ein Element wie das Antimon mit dem Aethyl zusammentreten, und einen neuen, sich ganz wie ein Element verhaltenden Körper bilden könne, und theilte zugleich die genausten Resultate über die Verbindungsverhältnisse dieses neu gewonnenen organischen Radicals mit.

Hierdurch war der Gesichtskreis unendlich erweitert, und nun lag es nahe, die andern Elemente der Phosphorgruppe und die Metalle mit dem Aethyl zu vereinigen, und diess durch das Methyl und Amyl zu ersetzen. Es folgten daher seit dem Jahre 1850 schnell hintereinander die Abhandlungen von Löwig und seinen Schülern, Landolt, Breed, Dünhaupt, Berlé, Friedländer etc., welche sich besonders mit dem Antimon, Arsen und Wismuth beschäftigten; ferner studirten zu gleicher Zeit Frankland und Cahours die Zink- und Zinnverbindungen; um die Zinn- und Bleiradicale erwarb sich Löwig durch seine 1852 veröffentlichte ausführliche Abhandlung besondere Verdienste, bis die Untersuchungen von Hofmann und Cahours über die Phosphoräthyle die Reihe der bis jetzt mitgetheilten grösseren Abhandlungen schlossen. Einzelne andere Chemiker, welche sich mit hierher gehörigen Studien beschäftigten, werde ich noch im speciellen Theile erwähnen. Es war somit eine Menge neuer Verbindungen dargestellt, und jeder Chemiker hatte über ihre rationelle Constitution eine eigne Ansicht, da es

an einem allgemeinen Anhaltpunkte fehlte; bis die von Würtz und Hofmann gemachte Entdeckung der Ammoniakbasen die theoretische Auffassung der hierher gehörigen Verbindungen feststellte, indem sie zeigte, dass die Verbindungen der Phosphorgruppe mit den Alkoholradicalen jenen Ammoniakbasen völlig analog seien, und daher von den Verbindungen der Metalle streng geschieden werden mussten.

I. Die Verbindungen der Elemente der Phosphorgruppe mit den Alkoholradicalen.

Diese Verbindungen sind für die Theorien, welche in Bezug auf die rationelle Constitution der organischen Körper überhaupt aufgestellt sind, von der wesentlichsten Bedeutung gewesen. Die erste Folge ihrer Entdeckung war, dass die Radicaltheorie, welche durch die Theorie der Typen sehr in den Hintergrund gedrängt war, wieder bedeutend an Boden gewann. Denn wenn man unter einem organischen Radical einen bestimmten Complex gleichartiger oder ungleichartiger Elementaratome versteht, welcher sich nun in seiner Gesammtheit andern Elementen gegenüber vollständig wie ein Atom eines Elementes verhält, so giebt es in der ganzen organischen Chemie keine ausgezeichneteren Beispiele dafür, als es die dargestellten Verbindungen

PAe_3	$AsAe_3$	$SbAe_3$
PAe_4	$AsAe_4$	$SbAe_4$
PMe_3	$AsMe_2$	$SbMe_3$
PMe_4	$AsMe_3$	$SbMe_4$
	$AsMe_4$	$BiAe_3$ u. s. w.

sind. Denn sie verhalten sich ganz wie die elektropositivsten Elemente, welche wir kennen, verbinden sich alle direct mit den negativen Elementen, zum Theil sogar unter Feuererscheinung, bilden mit den Haloiden krystallisirbare Haloidsalze, mit dem Sauerstoff die stärksten Basen, werden durch Kalium aus ihren Verbindungen unzersetzt ausgeschieden, ihre Schwefelverbindungen fällen Metallverbindungen wie Schwefelkalium, ihre Oxyde

bilden mit den Säuren Salze, welche den entsprechenden Kalisalzen nicht nur ähnlich, sondern zum Theil isomorph sind. Dabei ist das Atom des P, As, Sb und Bi so fest an die Alkoholradicale gebunden, dass man dasselbe durch die gewöhnlichen Reactionen nicht nachweisen kann, sondern zu dem Ende die Verbindung selbst zerstören muss; ja die Elemente haben sogar so weit ihre individuellen Eigenschaften aufgegeben, dass sie selbst nicht mehr die physiologischen Wirkungen auf den thierischen Organismus ausüben können, welche man sonst stets an ihnen beobachtet. Angesichts aller dieser Thatsachen war es daher nicht mehr zu läugnen, dass in diesen Fällen die Atome des Aethyl, Methyl und Amyl mit denen des Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth so verbunden sind, dass die entstehenden Körper sich wirklich als Elemente verhalten, und daher die vorhergenannten Verbindungen als eigentliche organische Radicale aufgefasst werden müssen.

Ehe jedoch durch die Untersuchungen alle diese Resultate festgestellt waren, führten natürlich die jedesmal entdeckten neuen Verbindungen auch zu andern Auffassungen und Theorieen über ihre Constitution, über welche ich, da sie nicht ohne historisches Interesse sind, Einiges erwähnen will.

Während Löwig und Schweizer in ihrer Abhandlung über die Stibäthyle 1850 sogleich die Ansicht aufstellten, dass man das dargestellte Stibtriäthyl ($SbAe_3$) als ein organisches Radical betrachten solle, sprachen Laurent und Gerhardt*) sich dahin aus, man müsse in dem Stibtriäthyl

$$= SbC_{12}H_{15}$$

einen Körper von der Zusammensetzung

$$SbC_{12}H_{13} = \text{Stibäthin}$$

annehmen, und daher die Formeln für die gewonnenen Verbindungen

$$Sb(C_4H_5)_3Cl_2$$
$$Sb(C_4H_5)_3O_2 . 2NO_5$$

folgendermassen schreiben:

*) *Compt. rend. 1850. 399.*

$$SbC_{12}H_{13} . 2HCl$$
$$SbC_{12}H_{13} . 2HO . 2NO_5.$$

Dass diese Auffassungsweise nicht beibehalten werden konnte, lag auf der Hand, besonders nachdem die damals noch nicht bekannten Verbindungen entdeckt waren, welche auf ein Atom Phosphor, Arsen, Antimon vier Atome der Aethyle enthalten, für welche man wieder einen andern Grundkörper hätte annehmen müssen.

Ausser ihnen war es besonders noch Frankland, welcher diese Verbindungen nicht als organische Radicale betrachtet wissen wollte, sondern als entsprechend den anorganischen Typen der Arsen- und Antimonverbindungen. Er wurde zu dieser Ansicht dadurch bewogen, dass bei manchen dieser Verbindungen die Summe der Kohlenwasserstoffatome und der mit denselben sich verbindenden Atome O, J, Br, Cl, S u. s. w. eine constante, und zwar der Summe der Sauerstoffatome der verschiedenen Oxydationsstufen des Arsen und Antimon gleiche ist, und abstrahirte daraus, diese Aethyl-, Methyl- und Amylverbindungen seien nur Substitutionsformen jener Oxydationsstufen. Demnach nahm er folgende Reihen als entsprechend an:

Unorganische Typen.	Organische Derivate.
$As\left\{\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right.$	$As\left\{\begin{matrix}Me\\Me\end{matrix}\right.$
$As\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right.$	$As\left\{\begin{matrix}Me\\Me\\O\end{matrix}\right.$
$As\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\\O\\O\end{matrix}\right.$	$As\left\{\begin{matrix}Me\\Me\\O\\O\\O\end{matrix}\right.$
$Sb\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right.$	$Sb\left\{\begin{matrix}Ae\\Ae\\Ae\end{matrix}\right.$
$Sb\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\\O\\O\end{matrix}\right.$	$Sb\left\{\begin{matrix}Ae\\Ae\\Ae\\O\\O\end{matrix}\right.$

dem würden sich dann noch anschliessen:

$$Sb\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\\O\\O\end{matrix}\right. \qquad Sb\left\{\begin{matrix}Ae\\Ae\\Ae\\Ae\\O\end{matrix}\right.$$

$$P\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\\O\\O\end{matrix}\right. \qquad P\left\{\begin{matrix}Ae\\Ae\\Ae\\O\\O\end{matrix}\right. \qquad P\left\{\begin{matrix}Ae\\Ae\\Ae\\Ae\\O\end{matrix}\right. \text{ u. s. w.,}$$

welche Verbindungen er damals noch nicht kannte.

Abgesehen davon, dass dieser Theorie nur eine Aeusserlichkeit, die gleiche Anzahl der mit dem P, As und Sb verbundenen Atome zu Grunde liegt, und diess schon kein hinreichender Grund für die Aufstellung einer Theorie ist, so wird dieselbe noch durch das chemische Verhalten der entsprechenden Verbindungen unhaltbar gemacht. Denn eine Hauptbedingung bei der Annahme einer Substitution ist, dass die elektrochemischen Eigenschaften einer Verbindung durch die Substituirung anderer Atome nicht aufgehoben werden. Vergleichen wir aber die nach der Frankland'schen Theorie sich entsprechenden Verbindungen, so finden wir, dass

AsO_3	dem	$AsMe_2O$
SbO_3	„	$SbAe_3$
SbO_5	„	$SbAe_3O_2$
SbO_5	„	$SbAe_4O$
PO_3	„	$SbAe_3$
PO_5	„	$SbAe_3O_2$
PO_5	„	$SbAe_4O$ u. s. w.

correspondiren sollen. Es sollen demnach durch die angenommene Substitution nicht nur die sauren Eigenschaften der anorganischen Verbindungen völlig aufgehoben, sondern dieselben in die stärksten Basen übergeführt werden, in Basen, welche an Stärke dem Kali und Natron kaum nachstehen.

Dass daher diese Theorie nicht auf die Verbindungen der Phosphorgruppe angewandt werden kann leuchtet ein.

Andere Chemiker sind nicht gegen die Radicaltheorie in Anwendung auf diese Verbindungen der Phosphorgruppe

aufgetreten, und man kann dieselbe daher als jetzt allgemein angenommen ansehen.

Aber nicht nur diesen Dienst leisteten die hier betrachteten Verbindungen der allgemeinen Auffassung der organischen Körper, dass sie der Radicaltheorie wieder Geltung verschafften, sondern sie zeigten auch, was vorher unmöglich schien, dass dieselbe sehr wohl neben der Typentheorie bestehen könne, dass beide Hand in Hand gehen können, um die rationelle Constitution der organischen Verbindungen zu erklären. Denn indem man nun zu der Frage überging: wie die einzelnen Atome in einem so gewonnenen Radicale gelagert seien, ergaben die Untersuchungen, dass die Radicale von der Zusammensetzung

$$PAe_3, AsAe_3, SbAe_3, BiAe_3 \text{ u. s. w.}$$

dem Ammoniak, die anderen von der Formel

$$PAe_4, AsAe_4, SbAe_4, BiAe_4 \text{ u. s. w.}$$

dem Ammonium-Typus entsprechen, und so war die Kluft zwischen den beiden Theorien überbrückt, indem man also in diesen Körpern Verbindungen kennen lernte, welche sich sowohl bestimmt als organische Radicale verhielten, als auch ebenso bestimmt nach dem NH_3- und NH_4-Typus zusammengesetzt waren.

Der Erste, welcher auf jene Frage nach der Atomlagerung in den Radicalen einging, war Löwig, welcher gleich bei der Veröffentlichung seiner Untersuchungen über die Stibäthyle diese Sache erörterte. Doch da er damals noch nicht die Verbindungen mit 4 Atomen Aethyl kannte, so konnte er auch die Analogie mit den Ammoniumverbindungen noch nicht erkennen und stellte folgende Theorie auf: Das Kakodyl sei ein Radical, bestehend aus AsMe, gepaart mit 1 Atom Me, demnach sei seine Formel = (AsMe)Me, seine Verbindungsfähigkeit bedinge das freie Atom Methyl; und daher entspreche das Kakodyloxyd

$$(AeMe)MeO$$

dem MnO; die Kakodylsäure

$$(AsMe)MeO_2$$

der Mangansäure MnO_3.

Ebenso bestehe das Stibtriäthyl aus einem Paarling (SbAe), verbunden mit 2 Atomen freien Aethyls, also sei seine rationelle Formel

$$(SbAe)Ae_2.$$

Die Ursache, warum es sich mit 2 Atomen O, Cl, J u. s. w. vereinige, liege in den 2 Atomen freien Aethyls. Unterstützt wurde seine Theorie damals noch dadurch, dass er glaubte, den Paarling (SbAe), den er Aethylstibyl nannte, dargestellt zu haben, indem derselbe mit 5 Atomen Sauerstoff, $SbAeO_5$, die Aethylstibylsäure bilden sollte. Dieselbe ergab sich jedoch in Folge genauerer Untersuchung als der Formel

$$SbAe_3O_2 . 2SbO_3$$

ensprechend, und als dann das Stibäthylium mit seinen Verbindungen dargestellt wurde, und Würtz und Hofmann ihre Ammoniakbasen entdeckten und die Analogie mit jenen Verbindungen zeigten, kam Löwig auch von der Ansicht zurück.

Da durch die Entdeckung der Ammoniakbasen die ganze Auffassung der Verbindungen der Alkoholradicale mit der Phosphorgruppe in ein neues Stadium tritt, so wird es am Orte sein, einige Worte über diese merkwürdigen Verbindungen vorauszuschicken.

Den Ausgangspunkt für die Untersuchungen, welche die Substitution der Wasserstoffatome im Ammoniak durch organische Radicale betrifft, bildet jedenfalls die Entdeckung von Zinin, welcher das Anilin durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitrobenzid darstellte, und auf diese Weise zeigte, dass die Nitroverbindungen eine sehr ergiebige Quelle zur Gewinnung von künstlichen Salzbasen sind, indem sie bei der Behandlung mit HS unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Schwefel merkwürdige Alkaloide liefern.

So erhielt er zuerst das Anilin

$$\begin{array}{r} \text{Nitrobenzid} = NO_4 . C_{12}H_5 \\ H_6S_6 \\ \hline 6S + 4HO + NH_2 . C_{12}H_5, \end{array}$$

und nannte dasselbe Benzidam, indem er es als Amid des Binzids betrachtete; dass dasselbe mit dem von

Runge gefundenen Kyanol und dem von Unverdorben dargestellten Krystallin, d. h. mit dem bekannten Anilin identisch sei, wies Hofmann nach und zeigte, dass es als Ammoniak aufzufassen sei, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Phenyl substituirt sei:

$$N\left\{\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right. \qquad N\left\{\begin{array}{c}C_{12}H_5\\H\\H\end{array}\right.$$

Dieses ging hauptsächlich daraus hervor, dass es ihm gelang, das Anilin mit 1 Atom Wasserstoff zu verbinden, und nun den Ammoniak- und Ammoniumverbindungen vollständig correspondirende Reihen darzustellen:

$$N\left\{\begin{array}{l}H\\H\\H\\H\end{array}\right. \qquad N\left\{\begin{array}{c}C_{12}H_5\\H\\H\\H\end{array}\right.$$

$$N\left\{\begin{array}{l}H\\H\\H\\H\\O\end{array}\right. \qquad N\left\{\begin{array}{c}C_{12}H_5\\H\\H\\H\\O\end{array}\right. \text{ u. s. w.}$$

Nachdem dieses erwiesen war, gingen Würtz und Hofmann weiter und substituirten zuerst in dem Radical Phenyl die Wasserstoffatome durch Haloide und erhielten die Reihe:

$$N\left\{\begin{array}{c}C_{12}H_4Cl\\H\\H\end{array}\right. \qquad H\left\{\begin{array}{c}C_{12}H_3Cl_2\\H\\H\end{array}\right.$$

$$N\left\{\begin{array}{c}C_{12}H_2Cl_3\\H\\H\end{array}\right.$$

So war denn klar nachgewiesen, dass der Wasserstoff durch organische Radicale substituirbar sei, und es drängte sich die wichtigere Frage auf, ob auch die andern zum Typus Ammoniak gehörigen Wasserstoffatome verdrängt werden könnten. Zu den Untersuchungen hierüber wählten jene Forscher die Alkoholradicale, und es gelang ihnen, indem sie die Jodverbindungen derselben auf Ammoniak einwirken liessen, die Amidbasen darzustellen,

$$NH_3 + AeJ = NH_2Ae + HJ,$$

diese wiederum so behandelt ergaben die Imidbasen,

$$NHAe_2,$$

und diese endlich die Nitrilbasen, in welchen alle Wasserstoffatome verdrängt waren:

$$NAe_3.$$

Indem diese letzteren noch mit Jodäthyl behandelt wurden, entstanden die dem Ammonium entsprechenden Verbindungen

$$NAe_4$$

und deren Salze, den Ammoniumoxydsalzen correspondirend; durch Behandlung der Jodverbindung mit frisch gefälltem Silberoxyd wurden endlich die dem Ammoniumoxyd entsprechenden Körper

$$NAe_4O$$

isolirt, und so war die durchgreifendste Analogie nachgewiesen.

Die Methyl- und Amylverbindungen zeigten ein gleiches Verhalten, und so hatte man die Reihen

$$N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} \quad N\begin{cases}C_4H_5\\H\\H\end{cases} \quad N\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{cases}$$

Ammoniak. Aethylamin. Diäthylamin.

$$N\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{cases} \quad N\begin{cases}C_4H_5\\C_2H_3\\C_2H_3\end{cases} \quad N\begin{cases}C_4\,H_5\\C_2\,H_3\\C_{10}H_{11}\end{cases}$$

Triäthylamin. Aethyldimethylamin. Methyläthylamylamin u. s. w.,

ebenso die Ammoniumverbindungen.

Indem nun diese Körper in Bezug auf ihr chemisches Verhalten untersucht wurden, zeigte es sich, dass die dem Ammoniak entsprechenden ebenfalls wie dieses sich mit O, Cl, Br, J, S, nur unter Aufnahme von 1 Atom Wasserstoff vereinigen und Verbindungen bilden von der Zusammensetzung:

$$\text{Methylamin} = NH_2Me,$$

$$\left.\begin{matrix}NH_2Me\\H\end{matrix}\right\}O, \quad \left.\begin{matrix}NH_2Me\\H\end{matrix}\right\}Cl,$$

$$\left.\begin{matrix}NH_2Me\\H\end{matrix}\right\}J, \quad \left.\begin{matrix}NH_2Me\\H\end{matrix}\right\}S,$$

$$\left.\begin{matrix}NH_2M\\H\end{matrix}\right\}O.NO_5, SO_3 \text{ u. s. w.}$$

Die dem Ammonium correspondirenden Glieder gingen direct mit 1 Atom Sauerstoff, Chlor, Jod etc. die Basis mit 1 Atom Säure Verbindungen ein:

Methylammonium = NH_3Me,
NH_3MeO, NH_3MeCl,
NH_3MeJ, NH_3MeS,
$NH_3MeO.NO_5$, SO_3 u. s. w.

Nachdem diese Verhältnisse einmal erforscht waren, lag die Vergleichung derselben mit den Verbindungen der Alkoholradicale mit den Elementen der Phosphorgruppe zu nahe, als dass man sie hätte übersehen können. Denn die Verbindungen zeigten nicht nur in den Formeln die grösste Uebereinstimmung

NH_3	NH_4
NAe_3	NAe_4
NMe_3	NMe_4
PAe_3	PAe_4
PMe_3	PMe_4
$AsAe_3$	$AsAe_4$
$AsMe_3$	$AsMe_4$
$SbAe_3$	$SbAe_4$
$SbMe_3$	$SbMe_4$
$BiAe_3$,	

sondern auch ihr chemisches Verhalten zeigte die vollständigste Analogie.

Zwei Punkte sind jedoch dabei noch besonders zu betrachten. Erstens nämlich ist es, wie die Formeln zeigen, nur gelungen, in den Verbindungen, in welchen der Stickstoff durch Phosphor, Arsen, Antimon oder Wismuth vertreten ist, alle drei, resp. vier Atome des Ammoniaks und Ammoniums durch die betreffenden Alkoholradicale zu substituiren, so dass die gewonnenen Körper den Nitrilverbindungen entsprechen. Es bleibt also noch ferneren Untersuchungen vorbehalten, die den Amid- und Imidbasen correspondirenden Glieder, in denen 1 und 2 Atome des typischen Wasserstoffs noch vorhanden sind, darzustellen. Ihnen würden die Formeln zukommen:

$$\left.\begin{matrix}PAe_2\\H\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}AsAe_2\\H\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}SbAe_2\\H\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}BiAe_2\\H\end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix}PAe\\H_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}AsAe\\H_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}SbAe\\H_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}BiAe\\H_2\end{matrix}\right\}.$$

Zweitens unterscheiden sich die Verbindungen mit drei Atomen der Aethyle von den entsprechenden Stickstoffbasen dadurch, dass sie sich direct mit zwei Atomen O, Cl, Br, J, S vereinigen, und nicht wie jene mit einem Atom dieser elektronegativen Elemente unter Aufnahme von einem Atom Wasserstoff.

Dieses Verhalten veranlasste Merck*), die von Löwig dargestellten Verbindungen des Stibtriäthyls,

$$SbAe_3 . J_2$$
$$SbAe_3 . Cl_2$$
$$SbAe_3 . O_2$$

und dessen Salze so aufzufassen, dass er noch ein Atom Wasserstoff darin annahm, und daher Formeln schreiben wollte:

$$SbAe_3J . HJ$$
$$SbAe_3Cl . HCl$$
$$SbAe_3O . HO$$

um sie so den Ammoniakverbindungen conform zu machen. Die Analysen konnten bei diesen Formeln nicht für die Richtigkeit entscheidend sein, da bei dem hohen Atomgewicht der Körper das Hinzutreten von 1H = 1 nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden kann. Allein gegen Merck spricht besonders die Thatsache, dass sich jene Verbindungen bei directer Einwirkung von trocknem Chlor, Brom, Jod auf das reine Stibtriäthyl bilden und es daher nicht würde erklärt werden können, woher das Atom Wasserstoff käme. Er gründet seine Ansicht hauptsächlich darauf, dass er, wie er in jener Abhandlung mittheilt, Verbindungen dargestellt zu haben glaubte, welche den Formeln

$$SbAe_3O$$
$$SbAe_3Cl \text{ etc.}$$

entsprechen sollten. Die Existenz solcher Körper ist aber durch Strecker*) widerlegt, und da von andern Forschern mit Bestimmtheit nachgewiesen ist, dass sich die Verbindungen des Arsen, Phosphor und Wismuth

$$PAe_3, AsAe_3, BiAe_3 \text{ u. s. w.}$$

*) Dies. Journ. LXVI, 56.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 306.

immer mit zwei Atomen der elektronegativen Elemente vereinigen, so ist die Merck'sche Ansicht als beseitigt anzusehen.

Dass übrigens der Unterschied zwischen den Stickstoffbasen und den entsprechenden Verbindungen der Phosphorgruppe nicht ein so bedeutender ist, zeigen die Verbindungsverhältnisse des Phosphors. Denn, wie Hofmann gezeigt hat, kann man mit dem Phosphor sowohl die Körper:

$PAe_3 . HCl$
$PAe_3 . HSO_4$
$PAe_3 . HNO_6$

als auch die andern:

$PAe_3 . Cl_2$
$PAe_3 . S_2$
$PAe_3O_2 . 2SO_3$
$PAe_3O_2 . 2NO_5$

darstellen, und somit bilden die Phosphorverbindungen ein vermittelndes Glied, zwischen den Stickstoffbasen auf der einen, und den Arsen-, Antimon-, Wismuth-Verbindungen auf der andern Seite. Denn wenn man die entsprechenden Verbindungen zusammenstellt:

$NAe_3 . HCl$
$NAe_3 . HSO_4$
$PAe_3 . HCl$ PAe_3Cl_2
$PAe_3 . HSO_4$ $PAe_3O_2 . 2SO_3$
$AsAe_3Cl_2$
$AsAe_3O_2 . 2SO_3$
$SbAe_3Cl_2$
$SbAe_3O_2 . 2SO_3$
$BiAe_3Cl_2$

so sieht man leicht, wie der positive Charakter dieser Verbindungen von dem Stickstoff zum Antimon und Wismuth wächst und der Phosphor den Uebergang bildet.

Man kann daher nach allen diesen Untersuchungen als feststehendes Resultat annehmen: dass die Verbindungen der Alkoholradicale mit den Elementen der Phosphorgruppe derartig sind, dass

Erstens die entstehenden Körper als wirkliche organische Radicale anzunehmen und zweitens die Atomlagerung in diesen

Radicalen dem Ammoniak- und Ammonium-Typus völlig entsprechend angesehen werden muss.

Ausser den hier betrachteten Körpern sind nun noch drei Radicale dargestellt und ihre Verbindungen untersucht, welche nicht zu den den Nitrilbasen entsprechenden gehören, sondern nur zwei resp. ein Atom Aethyl und Methyl enthalten, es sind diess:

Kakodyl = $AsMe_2$
Arsenbiäthyl = $AsAe_2$ und
Wismuthäthyl = $BiAe$.

Man kann dieselben nicht als wirklich den Imid- und Amidbasen entsprechend ansehen, da sie sonst die Formeln

$$\left.\begin{matrix} AsMe_2 \\ H \end{matrix}\right\}$$
$$\left.\begin{matrix} AsAe_2 \\ H \end{matrix}\right\}$$
$$\left.\begin{matrix} BiAe \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$$

haben müssten, sondern kann sie nur als imid- resp. amidartige Körper bezeichnen, deren analoge Verbindungen bei dem Antimon und Phosphor darzustellen noch nicht gelungen ist, was jedoch die Möglichkeit ihrer Existenz durchaus nicht ausschliesst.

Da es viel zu weit führen würde, den Inhalt der vielen diese Untersuchungen betreffenden Abhandlungen genau mitzutheilen und dieses auch den Zweck, den ich mir vorgesetzt, nicht erfüllen würde, insofern die Uebersichtlichkeit darunter leiden würde, so will ich mich darauf beschränken, die diesen Gegenstand behandelnde Literatur in historischer Folge aufzuführen, woraus am leichtesten der eingeschlagene Weg der Untersuchungen zu ersehen ist.

1. Phosphorverbindungen.

Thenard 1848 veröffentlichte die erste Untersuchung; er liess Phosphorcalcium auf Methylchlorür wirken und gewann fünf neue Körper, von denen er drei: C_6H_9P,

C_4H_6P und $C_2H_3P_2$, näher beschrieb und sie als Verbindungen von 3 Phosphorwasserstoffen mit Methylen ansah:

$$C_6H_9P = 3C_2H_2.PH_3$$
$$C_4H_6P = 2C_2H_2.PH_2$$
$$C_2H_3P_2 = C_2H_2.P_2H.$$

Mit Aethylchlorür erhielt er ähnliche Verbindungen.

Compt. rend. XXV, 892.
Pharm. Centr. 1848. 77.

Cahours und Hofmann 1855. Sie behandelten Zinkmethyl-Zinkäthyl oder Zinkamyl in Uförmigen Röhren mit Dämpfen von Phosphorchlorür und erhielten dann die neuen Verbindungen:

$P(C_2H_3)_3$ Triphosphomethylamin
$P(C_4H_5)_3$ Triphosphäthylamin
$P(C_{10}H_{11})_3$ Triphosphamylamin
$P(C_4H_5)_4$ Tetraphosphäthylammonium,

und dessen Doppelverbindungen:

$P(C_4H_5)_3(C_2H_3)J$
$P(C_4H_5)_3(C_{10}H_{11})J$ u. s. w.

Compt. rend. XLI, 831.
Dies. Journ. LXVIII, 48.

Im Jahre 1856 führten sie die Untersuchungen fort und nannten die Verbindungen anders:

$P(Me)_3$ Triphosphomethylin,

und stellten die Basen:

$PMe_4O.HO$
$PAe_4O.HO$
und PAe_3O_2
$PMe_3.O_2$ dar.

Compt. rend. XLIII, 1092.
Dies. Journ. LXX, 364.

1857 veröffentlichten dieselben Chemiker ihre grosse Untersuchung über diese Verbindungen und brauchten wieder eine andere Nomenclatur:

PMe_3 Trimethylphosphin
PMe_3O_2, S_2, Se_2
PMe_4 Phosphomethylium
$P(Me_3Ae)$
$P(Me_3Am)$
PAe_3 Triäthylphosphin
PAe_3O_2, S_2, Se_2
PAe_4 Phosphomethylium
$P(Ae_3Me)$
$P(Ae_3Am)$

und mehrere Doppelsalze mit Platin und Gold wurden dargestellt.

Phil. Trans. of R. S. 1857. 575.
Dies. Journ. LXXVII, 303.

2. Arsenverbindungen.

Arsen mit Methyl.

Die Kakodylverbindungen wurden zuerst 1760 von Cadet, dann 1804 von Thenard, endlich 1837—1843 von Bunsen und Kolbe untersucht, welcher ihnen die Formeln

$AsMe_2$
$AsMe_2O, Cl, J, S$
$AsMe_2O_3$ u. s. w.

gab.

Cahours und Riche 1854 liessen Jodmethyl auf Arsennatrium wirken und erhielten die dem Ammoniak und Ammonium entsprechenden Verbindungen

$AsMe_3$ Arsentrimethyl
$AsMe_3O_2, Cl_2, S_2$
$AsMe_3O_2NO_5$
ferner $AsMe_4$ Arsenmethylium
$AsMe_4O, NO_5$ und SO_3
$As(Me_2Ae_2)O.NO_5$
$As(Me_2Ae_2)Cl, S.$

Compt. rend. XXXIX, 541.
Dies. Journ. LXIV, 198.
Ann. d. Chem. u. Pharm. XCII, 361.

Arsen mit Aethyl.

Landolt 1853 stellte die Arsenäthyle durch Einwirkung von Arsennatrium auf Jodäthyl dar und gewann die Verbindungen

$AsAe_2$ Arsenbiäthyl
$AsAe_3$ Arsentriäthyl
$AsAe_4$ Arsenäthylium

und untersuchte ihre Verbindungen

$AsAe_2O$
$AsAe_3O_2$
$AsAe_4O,$

ebenso die Haloid- und Schwefelverbindungen und die Sauerstoffsalze.

Inaug. Dissert. Breslau 1853.
Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 301.
Dies. Journ. LX, 385.

1854 erweiterte derselbe diese Untersuchungen, indem er das dem Kakodyl entsprechende Arsenbiäthyl genauer studirte und dessen Säure

$AsAe_2O_3$ Arsenbiäthylsäure

mit ihren Salzen und mehrere Doppelsalze des Arsentriäthyls darstellte.

Dies. Journ. LXIII, 283.
Ann. d. Chem. u. Pharm. XCII, 365.

Arsen mit Amyl.

Die Arsenamylverbindungen sind noch nicht genau untersucht.

3. Antimonverbindungen.

Antimon mit Methyl.

Landolt 1851 folgte der Löwig'schen Methode und unterwarf Jodmethyl mit Antimonkalium einer Destillation und erhielt so das Stibtrimethyl und Jodstibmethylium, aus welchen er noch die Chlor- und Sauerstoffverbindungen:

$SbMe_3$
$SbMe_4J$
$SbMe_4Cl$
$SbMe_4O$

und dessen Salze darstellte.

Mitth. d. Zürich. naturf. Gesellsch. No. 61.
Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXVIII, 91.
Dies. Journ. LII, 385.

1852 fuhr er in diesen Untersuchungen fort und stellte die ganze Reihe der Verbindungen her:

$SbMe_4$ Stibmethylium
$SbMe_4Cl, Br, J, S$
$SbMe_4O$ und seine Salze
$SbMe_3O_2, Cl_2$ u. s. w.

Mitth. d. Zürich. naturf. Gesellsch. No. 72—74.
Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIV, 44.
Dies. Journ. LVII, 129.

Antimon mit Aethyl.

Löwig und Schweizer 1850 bereiteten sich eine Legirung von Antimon mit Kalium und liessen Jodäthyl darauf wirken, so erhielten sie das Radical Stibäthyl, besser Stibtriäthyl genannt, und stellten seine Haloidverbindungen und Sauerstoffsalze dar, deren Eigenschaften sie genau beschrieben:

$SbAe_3$ Stibtriäthyl
$SbAe_3Cl_2, J_2, Br_2, S_2, Se_2$
$SbAe_3O_2$
$SbAe_3O_2 . 2NO_5, 2SO_3$.

Ferner beschrieben sie das

SbAe Aethylstibyl,

welches mit 5O

$SbAeO_5$ Aethylstibylsäure

bilden sollte.

Mitth. d. Zürich. naturf. Gesellsch. No. 45, 51.
Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXV, 315, 327.
Dies. Journ. XLIX, 385; L, 321.

1853 theilte Löwig mit, dass jene Aethylstibylsäure nicht existire, sondern sich entsprechend der Formel

$SbAe_3O_2 . 2SbO_3$

ergeben, und er auch eine entsprechende Schwefelverbindung gewonnen habe

$SbAe_3S_2 . 2SbS_3$.

Dies. Journ. LX, 352.
Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVIII, 323.

Merck 1855 veröffentlichte seine Untersuchungen, in welchen er nachzuweisen suchte, dass die Löwig'schen Körper:

$SbAe_3O_2$
$SbAe_3Cl_2$
$SbAe_3J_2$

folgendermaassen zu schreiben seien:

$SbAe_3O . HO$
$SbAe_3Cl . HCl$
$SbAe_3J . HJ$

und theilte zugleich mit, dass er Verbindungen dargestellt

habe, in welchen das $SbAe_3$ mit den elektronegativen Elementen nach gleichen Aequivalenten verbunden sei:

$SbAe_3O$
$SbAe_3O.NO_5$.

Dies. Journ. LXVI, 56.
Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, 329.

Raim. Löwig 1857 stellte durch Einwirkung des Jodäthyl auf Stibtriäthyl das Jodstibäthylium dar und untersuchte dessen Verbindungen:

$SbAe_4$ Stibäthylium
$SbAe_4J, Cl, Br, S$
$SbAe_4O.HO$
$SbAe_4ONO_5, SO_3$.

Dies. Journ. LXIV, 415.
Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, 385.

Friedländer 1857 brachte Jodmethyl und Stibtriäthyl zusammen und stellte so das Doppelradical

$Sb(Ae_3Me)$ Stibmethäthylium

dar, dessen chemisches Verhalten er genauer studirte:

$Sb(Ae_3Me)Cl, J, S$
$Sb(Ae_3Me)O$
$Sb(Ae_3Me)O.SO_3, NO_5, CO_2$ etc.

Dies. Journ. LXX, 449.

Strecker 1858 wies nach, dass die von Merck gefundenen Verbindungen des Stibtriäthyls nicht neue Körper seien, sondern mit denen, welche Löwig gefunden, identisch angenommen werden müssten.

Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 306.

Antimon mit Amyl.

Berlé 1853 liess Jodamyl auf Antimonkalium einwirken und stellte die den Methyl- und Aethylverbindungen analogen Körper dar:

$SbAm_3$ Stibtriamyl
$SbAm_3Cl_2, J_2, Br_2$
$SbAm_3O_2$
$SbAm_3O_2, 2NO_5, 2SO_3$.

Ferner will er auch ein Stibbiamyl, $SbAm_2$, gefunden haben, welches sich mit einem Atom der negativen Elemente vereinigen soll.

Dies. Journ. LXV, 385.
Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, 316.

Die Existenz des Stibbiamyls wird jedoch von Werther (dies. Journ. LXIV, 505) bestritten, und Cramer hat bei der Destillation des Jodamyls mit Antimonkalium auch nur Stibtriamyl und kein Stibbiamyl erhalten.

Pharm. Centr. 1855. 465.

4. Wismuthverbindungen.

Wismuth mit Methyl.

Diese Verbindungen sind nicht bekannt.

Wismuth mit Aethyl.

Dünhaupt 1854 untersuchte diese Verbindungen, nachdem 1852 Breed*) zahlreiche Versuche gemacht hatte, dieselben herzustellen. Er gewann:

BiAe Wismuthäthyl
$BiAeCl_2, J_2$
$BiAeO_2$
$BiAeO_2 . 2NO_5, 2SO_3$.

Dieselben sind sehr leicht zersetzbar. Eine Verbindung

$BiAe_3$ Wismuthtriäthyl

gewann er auch, allein ohne deren Salze darstellen zu können, nur Doppelverbindungen:

$BiAe_3S_2 + 2BiS_3$
$BiAe_4J + 2AeJ$
$BiAe_3J_2 + BiJ_3$

entstanden bei seinen Versuchen.

Dies. Journ. LXI, 399.

Wismuth mit Amyl.

Auch diese Verbindungen sind nicht bekannt.

Dieses sind alle Untersuchungen, welche bis jetzt über das Verhalten der Elemente der Phosphorgruppe zu den Alkoholradicalen veröffentlicht sind, und ich kann daher diese Gruppe verlassen, um zu den Metallverbindungen überzugehen.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 106. Pharm. Centralbl. 1852, 445.

II. Die Verbindungen der Metalle mit den Alkoholradicalen.

Die Verbindungen, welche die Alkoholradicale mit den Metallen Zinn, Blei, Zink, Quecksilber, Cadmium eingehen, unterscheiden sich von denen der betrachteten Phosphorgruppe durch zwei Hauptmomente. Erstens enthalten sie auf ein Atom Aethyl wenigstens ein Atom Metall, in den meisten entstehenden Radicalen sind aber mehrere Atome Metall vorhanden; während bei der vorhergehenden Gruppe *nie* mehr wie ein Atom der Elemente der Phosphorgruppe vorhanden und dieses stets mit mehreren Atomen der Aethyle verbunden war. Zweitens aber bilden, während die Arsenäthyle, Stibäthyle und Phosphoräthyle sich erst durch Aufnahme von einem Atom Aethyl in metallische Körper verwandeln, die Metallverbindungen schon an und für sich Körper, die sich in ihrem Verhalten zum Sauerstoff, den Haloiden etc. vollständig wie Metalle erweisen. Von einem Ammoniak- oder Ammoniumtypus ist, wie ihre Formeln zeigen, bei ihnen keine Rede, und sie scheiden sich daher aufs schärfste von der Phosphorgruppe ab.

Doch sind auch die Verbindungen der Metalle mit den Aethylen unter sich nicht völlig gleichartig, so dass man sie nicht in eine Gruppe zusammenstellen kann, sondern die Verbindungen des Zinns und Bleis scheiden sich von den Zink-, Quecksilber- und Cadmium-Aethylen deutlich ab, indem jene mehrere Radicale von complicirter Zusammensetzung

$Sn\,Ae$
Sn_2Ae_2
Sn_4Ae_4
Sn_4Ae_3
Sn_2Ae_3
Sn_4Ae_5
Pb_2Ae_3

bilden, während von den andern Metallen jedes einzelne mit dem Aethyl nur ein Radical

$ZnAe$
Hg_2Ae
$CdAe$

bilden kann. Man muss daher von diesem Gesichtspunkte aus die Metalle in ihrem Verhalten zu den Aethylen in zwei Gruppen theilen, deren erste das Zinn und Blei, die zweite das Zink, Quecksilber und Cadmium ausmachen.

A. Die Zinn-Blei-Gruppe.

Wie die Uebersicht über die Untersuchungen dieser Metallverbindungen ergiebt, sind die Zinnverbindungen von Löwig und seinem Schüler Grimm in den Jahren 1852—1854 studirt worden, jener stellte die Zinnäthyle, dieser die Zinnamyle dar; Cahours und Riche und Frankland beschäftigten sich mit den Zinnmethylen; endlich die Bleiäthyle behandelte Löwig in einer besondern Abhandlung 1853. — Dabei ergab sich nun als Resultat, dass Löwig und Grimm, indem sie der Methode folgten, welche schon bei dem Antimon und Arsen angewandt war, und Jodäthyl und Jodamyl auf eine Legirung von Zinn mit Natrium wirken liessen, zwei correspondirende Reihen metallhaltiger Radicale erhielten, während Cahours und Riche nach Frankland's Methode das Jodmethyl auf metallisches Zinn einwirken liessen und so nur ein Radical, SnMe, gewannen. Es liegt somit der Gedanke nahe, dass es nur dem verschiedenen Wege, den die Chemiker eingeschlagen haben, zuzuschreiben ist, dass die entsprechende Reihe der Methylradicale noch nicht dargestellt werden konnte. Es fehlt hierin nur noch an den nöthigen Versuchen. Die Bleiverbindungen scheinen ganz ähnliche Resultate zu geben, wie das Zinn, indem das dargestellte Methplumbäthyl mit dem Methstannäthyl völlig übereinstimmt; allein die andern Radicale sind noch nicht untersucht worden, wie denn überhaupt die Metallradicale lange nicht so vollständig studirt sind, wie die Verbindungen der Phosphorgruppe, und besonders die Zinkgruppe noch wenig eingehende Resultate geliefert hat.

Was die Constitution der Sn- und Pb-haltigen Aethylverbindungen

$SnMe$, $Sn\,Ae$, Sn_2Am
Sn_2Ae_2, $Sn\,Am$
Sn_4Ae_4, Sn_2Am_2
Sn_3Ae_4, Sn_2Am_3
Sn_2Ae_3, Sn_4Am_5
Sn_4Ae_5
und Pb_2Ae_3

betrifft, so ist ihre Auffassung als Radicale durchaus nicht zweifelhaft, da eine grosse Menge ihrer Verbindungen dargestellt sind, welche zeigen, dass sie sich vollständig wie metallische Elemente verhalten und sich mit einem Atom der negativen Elemente vereinigen, ihre Oxyde mit den Säuren Salze bilden, welche den Metallsalzen völlig analog sind.

Cahours und Riche jedoch wollten sie nicht als Radicale betrachten, sondern indem sie die Frankland'schen Verbindungen

$SnMe, SnAe, SnAm$

kannten und selbst das chemische Verhalten des SnMe genauer studirten, sprachen sie die Ansicht aus, dass die Verbindungen des Zinns mit den Alkoholradicalen als substituirte Haloidverbindungen der letzteren aufzufassen seien, also als

AeJ, MeJ, AmJ,

in welchen das J durch Zinn vertreten sei; und die positive Eigenschaft des Zinns übe in diesen Körpern die Wirkung aus, dass dieselbe sich noch mit den negativen Elementen verbinden könnten. Löwig widerlegte diese Ansicht in seiner Abhandlung 1852, indem er zeigte, dass wenn dieselbe in Bezug auf das eine Radical SnAe vielleicht anzunehmen wäre, sie doch die Constitution der andern complicirten Radicale völlig unerklärt lasse. Denn man müsste sonst z. B. für das Methstannäthyl $= Sn_2Ae_3$ ein entsprechendes Jodäthyl $= J_2Ae_3$, für das Acetstannäthyl eins $= J_4Ae_3$ u. s. w. annehmen, was doch nicht statthaft ist. Es erklärt sich die Aufstellung jener Theorie eben dadurch, dass Cahours und Riche damals die complicirten Zinn- und Bleiradicale noch nicht kannten.

Ebendasselbe gilt auch von der Frankland'schen Ansicht, welcher seine bei der Phosphorgruppe schon be-

sprochene Theorie auch auf die Zinnäthyle ausdehnen wollte, und demzufolge die Verbindungen

$SnAe, SnMe, SnAm$

und ihre Oxyde etc. den anorganischen Typen entsprechend annahm, also

SnO dem $SnAe$

$\left.\begin{matrix}SnO\\O\end{matrix}\right\}$ " $Sn\left\{\begin{matrix}Ae\\O\end{matrix}\right.$ u. s. w.

Es ist aber jedenfalls anzunehmen, dass auch er diese Theorie nicht aufgestellt hätte, wenn ihm die Löwig'schen Zinnäthyle bekannt gewesen wären, da er dadurch zu der Annahme gezwungen wäre, dass es, um jene organische Derivate

$Sn_4Ae_4, Sn_4Ae_3, Sn_4Ae_5$ u. s. w.

zu erklären, anorganische Typen von der Form

$Sn_4O_4, Sn_4O_3, Sn_4O_5$ u. s. w.

geben müsse, was ihm doch nicht würde zugegeben werden können.

Indem es daher mit Sicherheit anzunehmen ist, dass jene angeführten Verbindungen des Sn und Pb als wirkliche organische Radicale betrachtet werden müssen, drängt sich ebenfalls wie bei der ersten Gruppe die Frage auf, wie man sich die Lagerung der Atome in den Radicalen zu denken habe. Da nun Löwig der einzige ist, welcher sich über diesen Gegenstand ausgesprochen hat, indem er sie als substituirte Kohlenwasserstoffe betrachtet wissen will, so werden wir seiner Auffassungsweise folgen müssen, so lange, bis es gelingt, eine andere Theorie zu finden, welche diese Verhältnisse besser erklärt.

Löwig nimmt an, dass die besprochenen Verbindungen entstanden seien, indem in den Kohlenwasserstoffen:

C_2H_2 Methylen
C_4H_4 Elayl
C_4H_3 Acetyl
C_2H_3 Methyl
C_4H_5 Aethyl

der Kohlenstoff durch Zinn oder Blei, und der Wasserstoff durch Aethyl, Methyl und Amyl vertreten sei, und benennt danach auch jene Verbindungen:

Sn_2Ae_2 Methylenstannäthyl
Sn_4Ae_4 Elaylstannäthyl
Sn_4Ae_3 Acetylstannäthyl
Sn_2Ae_3 Methstannäthyl
Sn_4Ae_5 Aethstannäthyl
Pb_2Ae_3 Methplumbäthyl.

Er folgert daraus weiter, dass, wenn die Aethylatome wieder durch Wasserstoff ersetzt werden könnten, Zinnwasserstoffe darstellbar sein müssten, welche den Hydrocarbylen auf gleiche Weise entsprächen, wie die Phosphor-, Arsen- und Antimon-Wasserstoffe dem Ammoniak. Ebenso müssten auch die Zinn- und Blei-Atome durch den Kohlenstoff wieder vertreten werden können, wodurch Radicale von der Form

$$C_2Ae_2, C_4Ae_4, C_4Ae_3 \text{ u. s. w.}$$

entständen, die zu dem Methylen, Elayl etc. in gleichem Verhältnisse ständen, wie das Aethylamin zum Ammoniak, oder wie das Stibtriäthyl zum Antimonwasserstoff. Die letzteren Verbindungen sind zum Theil lange bekannt, indem man z. B.

$$C_6H_6 = C_2.2C_2H_3 = C_2Me_2$$
$$C_{10}H_{10} = C_2.2C_4H_5 = C_2Ae_2 \text{ u. s. w.}$$

ansehen kann; die Zinn- und Bleiwasserstoffe jedoch darzustellen ist bis jetzt noch nicht gelungen. Diess thut aber der Theorie wenig Eintrag, und so lange sich nicht die von Strecker aufgestellten Vermuthungen bestätigen, wird man die Löwig'sche Ansicht festhalten müssen. — Strecker spricht nämlich in demselben Aufsatze, in welchem er die Merck'schen Formeln für die Stibtriäthyle rectificirt, die Vermuthung aus, die Löwig'schen Zinn- und Bleiradicale möchten wohl nicht so complicirt zusammengesetzt sein, wie es angenommen wird, sondern es würde vielleicht gelingen, sie auf die drei Radicale

Sn_2Ae
Sn_2Ae_2
Sn_2Ae_3

zurückzuführen, und die Löwig'schen Verbindungen sollten dann entweder diese für sich mit J, Cl etc. vereinigt enthalten oder Doppelverbindungen von zweien dieser Körper sein. Jedoch sind diess, wie Strecker

selbst zugiebt, bis jetzt nur noch Vermuthungen, welche noch sehr der Unterstützung durch Versuche bedürfen, und sie können daher bis jetzt auf die theoretische Betrachtung der fraglichen Körper noch nicht von Einfluss sein.

Nach den jetzigen Erfahrungen in diesem Gebiete muss man daher an folgender Ansicht festhalten:

Die Verbindungen der Alkoholradicale mit den Metallen Zinn und Blei sind wirkliche organische Radicale, und die Atome in denselben sind so gelagert, dass man sie als Kohlenwasserstoffe ansehen muss, in welchen der Kohlenstoff durch Zinn oder Blei, der Wasserstoff durch Methyl, Aethyl oder Amyl substituirt ist.

Was die Literatur, die sich auf diese Verbindungen bezieht, betrifft, so findet man dieselbe in folgenden Abhandlungen:

1. Die Zinnverbindungen.

Frankland 1852 stellte durch Einwirkung von Zinnfolie auf Jodäthyl, Jodmethyl und Jodamyl die Körper

SnAe
SnMe
SnAm,

und von dem ersten auch einige Verbindungen

SnAeO
SnAeCl, Br, J

dar, ohne jedoch ihre Eigenschaften genau zu untersuchen.

Phil. Trans. of R. S. 1852.
Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXV, 329.
Dies. Journ. LVIII, 421.

Cahours und Riche 1852 erhitzten Jodäthyl mit Zinnfolie auf 160—180°, und erhielten so

SnAeJ,

aus welchem sie

$SnAeO.NO_5$
$SnAeO.SO_3$

darstellten. Doch auch sie lieferten nicht näher eingehende Analysen über diese Verbindungen.

Compt. rend. XXXV, 91.
Dies. Journ. LVII, 149.
Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIV, 333.

Diese Untersuchungen sind daher von geringerer Bedeutung; specieller eingehend waren folgende:

Zinn mit Methyl.

Cahours und Riche 1853 erhielten beim Erhitzen von Jodmethyl mit Zinnfolie bei 160—180° das Stannmethyl und stellten seine Verbindungen

SnMe Stannmethyl
SnMeO
SnMeJ, Cl, Br
$SnMeO.NO_5, SO_3, CO_2$ etc.

dar.

Compt. rend. XXXVI, 1001.
Dies. Journ. LX, 355.
Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVIII, 316.

Zinn mit Aethyl.

Löwig 1852 hat die umfassendste Untersuchung geliefert; er liess Jodäthyl auf Zinnnatrium einwirken und stellte dar:

SnAe Stannäthyl
SnAeO, Cl, Br, J
$SnAeO, NO_5, SO_3$
Sn_2Ae_2 Methylenstannäthyl
Sn_2Ae_2O
Sn_2Ae_2Cl, J
Sn_4Ae_4 Elaylstannäthyl
Sn_4Ae_4O, Cl, Br, J
$Sn_4Ae_4O.NO_5$
Sn_4Ae_3 Acetstannäthyl
Sn_4Ae_3J, Br, O, NO_5.
Ferner: Sn_2Ae_3 Methstannäthyl
Sn_2Ae_3O, Cl, Br, J
$Sn_2Ae_3O.NO_5$
Sn_4Ae_5 Aethstannäthyl
Sn_4Ae_5O, Cl, Br, J
$Sn_4Ae_5O.NO_5$

und beschrieb die Eigenschaften aller dargestellten Verbindungen eingehend.

Mitth. d. Zürich. naturf. Gesellsch. 1852.
Dies Journ. LVII, 385.
Pharm. Centr. 1852. 849, 865, 889.

Zinn mit Amyl.

A. Grimm 1854 folgte der Löwig'schen Methode ıd stellte die Reihe der Zinnamylverbindungen mit den nnäthylen correspondirend:

Sn_2Am Bistannamyl
Sn_2AmO, Cl
$SnAm$ Stannamyl
$SnAmO, Cl$
$SnAmO, NO_5, SO_3$
Sn_2Am_2 Methylenstannamyl
Sn_2Am_2O, Cl
Sn_2Am_3 Methstannamyl
Sn_2Am_3O, Cl
Sn_2Am_4 Methstannbiamyl
$Sn_2Am_4O, Cl.$

Dies. Journ. LXII, 385.
Ann. d. Chem. u. Pharm. XCII, 383.

2. Bleiverbindungen.

Die einzige hierher gehörige Abhandlung ist von Löwig 1853, welcher Jodäthyl auf Bleinatrium wirken ess und

Pb_2Ae_3 Methplumbäthyl

arstellte, nebst seinen Verbindungen:

Pb_2Ae_3O, Cl, Br
$Pb_2Ae_3O . CO_2, NO_5, SO_3$
$(Pb_4Ae_{12}J_3)$??

Dies. Journ. LX, 304.
Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVIII, 318.

Verbindungen des Bleis mit Methyl und Amyl sind icht untersucht.

B. Die Zinkgruppe.

Wenn ich die letzten Metalle, welche in Bezug auf r Verhalten zu den Alkoholradicalen geprüft sind,

Zn, Hg, Cd,

s Zinkgruppe bezeichne, so geschieht diess nicht, weil e durch innern Zusammenhang sich als eine bestimmte ruppe charakterisiren, sondern weil sie sich von jenen iden ersten Gruppen strenge absondern, indem sie weder m Ammoniak und Ammonium noch dem Kohlenwasser-

stofftypus entsprechen. Sie müssen daher, von jenen geschieden, für sich betrachtet werden, und da das Zink dasjenige ist, welches noch am genauesten studirt ist, so möge es der Gruppe den Namen geben.

Die bis jetzt dargestellten Verbindungen dieser Gruppe sind folgende:

$$ZnAe$$
$$ZnMe$$
$$ZnAm$$
$$Hg_2Ae$$
$$Hg_2Me$$
$$CdAe.$$

Das chemische Verhalten der Körper

$$ZnMe$$
$$ZnAm$$
$$CdAe$$

ist gar nicht bekannt, da sie noch keiner näheren Untersuchung unterworfen sind.

Von dem

$$Hg_2Ae$$

hat Dünhaupt gezeigt, dass es sich wie ein Radical verhält, und mit 1 Atom O, mit den Haloiden Verbindungen eingeht, und sein Oxyd auch mit Salpetersäure und Schwefelsäure Salze bildet. Ein ähnliches Verhalten scheint sich für das

$$Hg_2Me$$

nach Strecker's Untersuchungen zu ergeben.

Was endlich das Frankland'sche Zinkäthyl,

$$ZnAe,$$

betrifft, so scheint aus den vielen Versuchen, welche jener Chemiker damit angestellt hat, hervorzugehen, dass es sich nicht so elektropositiv verhält wie die andern Radicale und sich mit den negativen Elementen nicht direct vereinigt, da es Frankland nur schwierig gelungen ist, Verbindungen von der Form

$$ZnAeO_2$$
$$ZnAeCl_2$$
$$ZnAeJ_2$$
$$ZnAeS_2$$

darzustellen.

Eine Verbindung des Quecksilbers mit Methyl von der Form

HgMe,

welche Frankland gewonnen haben will, ist noch fraglich.

Dieses ist alles Material, das über diese Gruppe bekannt ist, und es kann daher von einer theoretischen Auffassung wie bei den ersten beiden Gruppen nicht die Rede sein. Denn sowohl die Frankland'sche Ansicht, diese Verbindungen den anorganischen Typen analog zu betrachten, als die Theorie von Cahours, in ihnen Jodäthyle zu sehen, in denen das Jod durch Metalle vertreten ist; als auch endlich die Radicaltheorie, welche

$ZnAe, Hg_2Ae, Hg_2Me, CdAe$

als Radicale ansehen würde, können wohl Anhaltspunkte finden, allein für keine derselben würde das Material zu einer wissenschaftlichen Begründung genügen. Doch glaube ich, da die Alkoholradicale in ihrem Verhalten zu den Elementen der Phosphorgruppe und den Metallen Zinn und Blei die entschiedene Neigung aussprechen, organische Radicale mit denselben zu bilden, dass es wohl anzunehmen ist, dass sie gegen die andern Metalle dasselbe Verhalten zeigen werden; wofür die Verbindungen des $ZnAe, Hg_2Ae$ und Hg_2Me schon ein Zeugniss abgeben. Die Bestätigung muss jedoch noch ferneren Untersuchungen vorbehalten sein, welche auch noch ununterbrochen fortgesetzt werden, wie die neuerdings von Wanklyn veröffentlichten Untersuchungen zeigen, welcher das Verhalten der Alkoholradicale zu den Alkalimetallen zum Gegenstand seiner Studien gemacht hat, allein noch nicht bestimmte durch Analysen belegte Resultate mitgetheilt hat.

Wir müssen also nach den bisherigen Untersuchungen der Verbindungen dieser Gruppe zu dem Resultate kommen:

Dass für die Verbindungen der Alkoholradicale mit den Metallen der Zinkgruppe das durch bestimmte Versuche gewonnene Material zu gering ist, um ihre theoretische Auffassung begründen zu können.

Was die Literatur dieser Gruppe betrifft, so ist darüber Folgendes zu erwähnen:

1. Zinnverbindungen.

Im Jahre 1849 stellte Frankland durch Einwirkung von Jodäthyl auf metallisches Zink bei 150° das

AeZn

dar und sprach die Vermuthung aus, es würden sich mit dem Antimon, Arsen und Phosphor auch solche Verbindungen herstellen lassen.

Inaug. Dissert. Marburg 1849.
Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXI, 213.

In derselben Abhandlung erwähnte er schon das

MeZn.

1852 setzte er die Untersuchungen fort und entwickelte seine Theorie in dem Aufsatze:

Phil. Trans. of R. S. 1852.
Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXV, 329.
Dies. Journ. LVIII, 421.

Zugleich erwähnte er der Darstellung des

MeZn und AmZn.

1855 stellte er diese Versuche mehr im Grossen an, und gewann nun die Verbindungen

$ZnAeO_2$
$ZnAeCl_2$
$ZnAeJ_2$
$ZnAeS_2$,

welche er jedoch nach der Formel

ZnO.AeO
ZnCl.AeCl
ZnJ.AeJ
ZnS.AeS

aufgefasst haben will und auch danach benennt:

Aethyloxyd-Zinkoxyd
Chloräthyl-Chlorzink u. s. w.

Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, 28.
Dies. Journ. LXV, 22.

2. Quecksilberverbindungen.

Frankland 1852 glaubte eine Methylverbindung,

HgMe,

gefunden zu haben, und eben so ein HgAm; doch scheinen diese Körper nach Strecker's Untersuchungen fraglich.

Strecker 1854 stellte die Verbindungen

Hg_2Ae

Hg_2Me

her, ohne auf ihr chemisches Verhalten genauer einzugehen.

Ann. d. Chem. u. Pharm. XCII, 57.
Dies. Journ. LXII, 444.

Dünhaupt 1854 brachte eine weingeistige Lösung von HgCl mit $BiAe_3$ zusammen und erhielt

$Hg_2Ae.Cl$,

ferner $Hg_2Ae.Br, J, S$

$Hg_2AeO.HO$

$Hg_2AeO.NO_5$.

Dies. Journ. LXI, 399.
Ann. d. Chem. u. Pharm. XCII, 371.

3. Cadmiumverbindungen.

Schüler 1853 versuchte durch Einwirkung von Jodäthyl auf Cadmium in zugeschmolzenen Röhren das Cadmiumäthyl darzustellen, kam aber zu sehr unbestimmten Resultaten.

Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 34.

Sonnenschein 1856 gewann dasselbe durch Einwirkung von Jodäthyl auf Cadmiumnatrium hat es aber nicht weiter untersucht.

Dies. Journ. LXVII, 169.

Wanklyn 1856 stellte das Cadmiumäthyl aus Jodäthyl mit Cadmiumblech dar, alle die resultirenden Verbindungen waren zu leicht zersetzbar, als dass ihre Analysen genaue Resultate liefern konnten.

Chem. Soc. Qu. J. IX, 193.
Pharm. Centr. 1856. 943.

Die Verbindungen

Natriumäthyl

Kaliumäthyl

hat Wanklyn 1858 untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVIII, 67), hat aber noch nicht bestimmte Formeln für sie aufstellen können.

Um die Uebersicht über die gewonnenen Verbindungen zu erleichtern und dabei leicht übersehen zu lassen, welche Verbindungen noch einer Untersuchung entgegensehen, habe ich die zwei Tabellen beigefügt, in welchen ich von der Nomenclatur einiger Chemiker etwas abgewichen bin, um die in ihren Formeln und ihrem chemischen Verhalten ganz analogen Verbindungen auch mit conformen Namen zu bezeichnen.

LXIII.
Ueber die quantitative Bestimmung der Hippursäure vermittelst der Titrirmethode.

Von

Robert Wreden.

(Aus d. *Bullet. de St. Pétersbourg. No. 416.*)

Die quantitative Bestimmung der Hippursäure in thierischen Flüssigkeiten, in welchen sie gewöhnlich nur in äusserst geringen Quantitäten auftritt, war bis jetzt eine sehr beschwerliche, ja häufig ganz unmögliche. Die Untersuchungsmethoden waren sämmtlich umständlich, denn sie basirten sich alle auf die Ausscheidung der Hippursäure in reinem Zustande und waren desshalb wiederholten Abdampfens und Ausziehens mit Alkohol und Aether etc. benöthigt. Besonders fühlbar war aber dieser Uebelstand bei den Harnanalysen, die jetzt doch seit Einführung der Titrirmethode von jedem Arzte ohne erheblichen Zeit- und Müheaufwand leicht ausgeführt werden können. Diese Lücke in den Harnanalysen ist nun leicht auszufüllen, wenn man die Unlöslichkeit des hippursauren Eisenoxydes benutzt und eine titrirte Chloreisenlösung anwendet, von der jeder Cubikcentimeter genau 10 Milligrm. Hippursäure entspricht.

Phosphor.
PMe₃ Ph
PMe₃O
PMe₃S
PMe₃Se
PMe₃Cl
PMe₃ .
PMe₄ Ph
PMe₄J
PMe₄C
PMe₄C
P(Me₃ ... lorid.
P(Me₃
P(Me₃ ... rid.
P(Me₃

Arsen.
AsMe
AsMe₃
AsMe
AsMe
AsMe
AsMe
AsMe₃
AsMe
AsMe
AsMe
AsMe
AsMe₄
AsM
AsM
AsM
AsM

Antimon.
SbMe₃
SbM
SbM
SbM
SbMe
SbM
SbM
SbM

Wismuth.

Amyl.

PAm_3 Phosphortriamyl.

PAm_4J Jodphosphoramylium.

Arsenamyle sind nicht dargestellt.

$SbAm_2$ Stibbiamyl?
$SbAm_2O . CO_2$ kohlensaures Stibbiamyl.
$SbAm_3$ Stibtriamyl.
$SbAm_3O_2$ Stibtriamyloxyd.
$SbAm_3J_2$ Stibtriamyljodid.
$SbAm_3Cl_2$, Br_2, S_2 etc.
$SbAm_3O_2 . 2NO_5$ salpeters. Stibtriamyloxyd.
$SbAm_4$ ist nicht bekannt.

Wismuthamyle sind nicht bekannt.

h y l.

Sn_2Ae_3 Methstannäthyl.
$Sn_2Ae_3O . NO_5$.
Sn_2Ae_3Cl.
Sn_2Ae_3J, Br, S etc.
Sn_4Ae_5 Aethstannäthyl.
$Sn_4Ae_5O . SO_3$.
$Sn_4Ae_5O . NO_5$.
Sn_4Ae_5J, Cl, Br etc.

rd.

yloxydhydrat.

lorid.

A m y l.

Sn_2Am Bistannamyl.
Sn_2AmO
Sn_2AmCl
SnAm Stannamyl
SnAmO
SnAmCl
SnAmO, NO_5, SO_3.
Sn_2Am_2 Methylenstannamyl.
Sn_2Am_2O.
Sn_2Am_2Cl.
Sn_2Am_3 Methstannamyl.
Sn_2Am_3O.
Sn_2Am_3Cl.
Sn_2Am_4 Methylenstannbiamyl.
Sn_2Am_4O.
Sn_2Am_4Cl.

Bleiamyle
sind nicht bekannt.

r
ä
s
s
b
in
d
b
be
Ti
Mi
Lü
we
be
de
ent

h y l.

lorid.

Quecksilberäthyloxyd.

t bekannt.

A m y l.

ZnAm Zinkamyl.
Verbindungen sind nicht bekannt

Hg_2Am Quecksilberamyl.
Verbindungen nicht bekannt

Cadmiumamyle
sind nicht dargestellt.

Neutrale Lösungen von hippursauren Alkalien und Eisenchlorid geben bekanntlich einen voluminösen isabellfarbenen Niederschlag, der in Wasser vollkommen unlöslich ist, denn in dem Waschwasser bringt Schwefelcyankalium und ein Tropfen Salpetersäure auch nicht die leiseste Spur von rosa Färbung hervor. In siedendem Wasser backt dieser Niederschlag zu einer braunen, harzähnlichen Masse zusammen; kochender Alkohol jedoch löst ihn in grosser Menge und nach dem Erkalten scheiden sich Büschel von rothen, schiefen rhombischen Säulen aus.

Da in den besten und neuesten Werken der organischen Chemie die Zusammensetzung dieser Verbindung nirgends genau angegeben ist, so musste ich mich erst durch zwei vorhergehende Analysen überzeugen, dass dieser Niederschlag kein Hydratwasser, wie die übrigen hippursauren Salze, enthält, und dass seine Zusammensetzung genau der Formel $C_{54}H_{24}Fe_2N_3O_{18}$ entspricht. Zu diesem Zwecke wurde der in hippursaurer Natronlösung durch Eisenchlorid erhaltene Niederschlag so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Schwefelcyankalium und Salpetersäure keine Spur von Färbung mehr gab, darauf bei 100° C. getrocknet und endlich eine bestimmte Quantität davon im Platintiegel geglüht, bis sämmtliche Kohle verbrannt war.

0,369 Grm. hippursaures Eisenoxyd gaben 0,052 Grm. Eisenoxyd.

0,723 Grm. hippursaures Eisenoxyd gaben 0,101 Grm. Eisenoxyd.

Folglich sind in 100 Theilen hippursauren Eisenoxyds enthalten:

	Gefunden. I.	Gefunden. II.	Berechnet.
$C_{54}H_{24}N_3O_{15}$	85,91	86,03	86,441
Fe_2O_3	14,09	13,97	13,559

Das Princip der Hippursäurebestimmung beruht also auf der Eigenschaft der hippursauren Alkalien von einer *neutralen* Eisenchloridlösung gefällt zu werden. Da nun die Zusammensetzung der hierbei ausfallenden Verbindung bekannt ist, so lässt sich leicht aus dem verbrauchten

Volum einer titrirten Eisenlösung der Gehalt an Hippursäure berechnen. Zwei Hauptbedingungen sind jedoch hierbei zu beachten: Erstens müssen beide Lösungen vollkommen *neutral* sein, denn der geringste Ueberschuss von Säure, selbst von Essigsäure, lässt die Reaction ausbleiben. Hierin ist auch der Grund zu suchen, wesshalb die Phosphorsäurebestimmung im Harne, die doch auch vermittelst einer Chloreisenlösung ausgeführt wird, durch den gleichzeitigen Gehalt desselben an Hippursäure nicht unrichtig gemacht wird. Es bildet sich nämlich beim Ausfällen des basischen phosphorsauren Eisenoxydes freie Salzsäure, welche die Hippursäurereaction verhindert. Zweitens, um den Endpunkt der Reaction, d. h. den zugesetzten geringen Ueberschuss von Eisenchloridlösung wahrzunehmen, legt man ein mit Ferrocyankaliumlösung getränktes Stück Filtrirpapier auf einen weissen Porcellanteller und drückt mit einem Glasstabe, an welchem ein Tropfen der Mischung hängt, ein doppeltes Stück Filtrirpapier dagegen; wenn ein Ueberschuss von Chloreisenlösung zugegen war, so stellt sich in wenigen Secunden eine *blaue* Färbung ein.

Die titrirte Chloreisenlösung, von der jeder C.C. genau 10 Milligrm. Hippursäure ($C_{18}H_9NO_6$) entsprechen muss, kann man auf zweierlei Art bereiten:

1) Man nimmt 2,0885 Grm. chemisch reines Eisen, löst es in reiner Salzsäure und leitet Chlorgas in die Lösung so lange bis alles Chlorür in Chlorid verwandelt worden ist, darauf verdampft man vorsichtig die Lösung zur Trockne im Wasserbade, löst den Rückstand unter Vermeidung jedes Verlustes in Wasser und verdünnt bis auf 2000 C.C. Jeder C.C. der Lösung fällt dann 10 Milligrm. Hippursäure ($C_{18}H_9NO_6$) aus. Jedenfalls aber muss die benutzte Eisenchloridlösung Chlorür- und Salzsäure frei sein.

2) Besser noch ist die zweite Methode: man nimmt eine Eisenchloridlösung von unbestimmter Concentration und ermittelt ihren Gehalt durch Titriren. Zu diesem Zwecke nimmt man z. B. 0,500 Grm. Hippursäure, neutralisirt sie mit doppeltkohlensaurem Natron und verdünnt die Lösung auf 250 C.C. Jede 50 C.C. Lösung enthalten dann 0,100 Grm. Hippursäure. Zu diesen 50 C.C. Lösung

lässt man nun allmählich die Eisenchloridlösung aus der **Mohr**'schen Pipette zufliessen so lange, bis ein Tropfen der Mischung, auf die oben angegebene Art geprüft, eine deutliche blaue Färbung giebt. Das bis zu diesem Punkte verbrauchte Volum der Eisenchloridlösung entspricht dann den 0,100 Grm. Hippursäure, und es ist nun sehr leicht, den Wasserzusatz auszurechnen, um die Eisenchloridlösung auf eine solche Stufe der Verdünnung zu bringen, dass jeder C.C. 0,010 Grm. Hippursäure entspricht. Jedenfalls ist es aber zweckmässiger, nicht gleich die ganze berechnete Wassermenge zuzusetzen, sondern immer etwas weniger, und sich durch wiederholtes Prüfen mit der bekannten Hippursäurelösung von der Richtigkeit des Titer zu überzeugen. Diese zweite Methode ist der ersteren jedenfalls vorzuziehen, da bei ihr der durch den überschüssigen Zusatz von Eisenlösung bedingte Fehler schon bei der Titrirung mit inbegriffen ist und man sich auch den Grad der blauen Färbung merken kann, durch welchen die Endreaction angezeigt wurde.

Was die Ausführung der Hippursäurebestimmung im Menschenharne anbetrifft, so muss zuerst aus demselben die Phosphorsäure entfernt werden. Zu diesem Zwecke versetzt man denselben mit einer Mischung von 1 Volum kalt gesättigter salpetersaurer Barytlösung und 2 Volumen kalt gesättigter Aetzbarytlösung. Gewöhnlich ist 1 Volum dieser Mischung vollkommen genügend, um alle Phosphor-, Schwefel- und Harnsäure aus 2 Volumen Harn auszufällen; sollte aber aus der vorangegangenen Phosphorsäurebestimmung ersichtlich sein, dass die gewöhnliche Quantität Barytlösung nicht hinreichend sein kann, so setzt man mehr von derselben zu, z. B. $1\frac{1}{2}$ Volumen, 2 Volumen etc.

Zur Hippursäurebestimmung misst man 60 C.C. Harn ab, vermischt sie mit 30 C.C. Barytlösung; von der abfiltrirten Flüssigkeit misst man 75 C.C., entsprechend 50 C.C. Harn, ab und neutralisirt sie vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure. In dem auf diese Art vorbereiteten Harn lässt sich alsdann mit grosser Genauigkeit die Quantität der Hippursäure bestimmen, nur muss man nicht vergessen, nach jedem verbrauchten halben C.C. der Eisen-

chloridlösung einen Tropfen der Mischung auf die oben angegebene Weise zu prüfen. Desgleichen ist es von Wichtigkeit, sich bei der Bereitung des Eisenchloridtiter die Intensität des blauen Fleckes genau gemerkt zu haben, den man als Endpunkt der Reaction bekommen hat. Ferner muss man bei den Harnanalysen immer erst den Phosphorsäuregehalt bestimmen, denn es könnte der Fall eintreten, dass die Phosphorsäure besonders stark vermehrt wäre; dann müssten aber statt 30 C.C. Barytlösung mehr zugesetzt werden, z. B. 60 C.C. Harn müssten mit 40 C.C. Barytlösung versetzt werden und davon 83,3 C.C. (= 50 C.C. Harn) zur Hippursäurebestimmung abgemessen werden.

Also vollständige Entfernung der Phosphorsäure und vorsichtige Neutralisirung des erhaltenen alkalischen Gemisches sind die beiden Hauptbedingungen, von denen das Eintreten und Ausbleiben der Reaction abhängig ist. Da nun aber das Erfüllen dieser Bedingungen keine grosse Schwierigkeiten macht, so folgt hieraus, dass die sonst so äusserst schwierige quantitative Bestimmung der Hippursäure im Harne gesunder und kranker Menschen jetzt für jeden Arzt leicht ausführbar geworden und somit ein neues Feld im Gebiete der pathologisch-chemischen Forschung eröffnet worden ist.

Um die Richtigkeit der nach dieser Methode vollzogenen Hippursäurebestimmung im Menschenharne näher zu bestätigen, wurden folgende Versuche ausgeführt:

1) Der Harn wurde gleich nach dem Mittag von einem gesunden 23jährigen Manne gesammelt; er war sehr schwach sauer, hellgelb (Farbe II nach Vogel), klar, besass das spec. Gew. von 1,012 und enthielt 0,102 p.C. PO_5.

a) 60 C.C. von diesem durchfiltrirten Harne wurden mit 30 C.C. Barytlösung vermischt. Von der vom voluminösen weissen Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wurden 75 C.C. (= 50 C.C. Harn) abgemessen, dieselben vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt und darauf in die neutrale Flüssigkeit allmählich die titrirte Eisenchloridlösung aus einer Mohr'schen Pipette zufliessen gelassen. Hierbei wurden bis zur eben beginnenden Reaction mit

Ferrocyankalium 13,8 C.C., bis zum Hervorbringen eines deutlich blauen Fleckes aber 15 C.C. Eisenlösung verbraucht. Folglich waren in 50 C.C. Harn 0,150 Grm. Hippursäure (= 0,3 p.C.) enthalten.

b) In 60 C.C. desselben Harns wurden 0,096 Grm. Hippursäure vermittelst doppelt kohlensauren Natrons unter gelindem Erwärmen aufgelöst, wobei aber vom letzteren nicht so viel zugesetzt wurde, dass der Harn seine saure Reaction verloren hätte. Diese 60 C.C. Harn wurden gleichfalls mit 30 C.C. Barytlösung vermischt und mit der Mischung wie oben verfahren. 75 C.C. der Mischung (= 50 C.C. Harn) verbrauchten bis zur beginnenden Reaction 21,5 C.C. Eisenlösung, bis zur Endreaction 23 C.C. Da nun in diesen 50 C.C. Harn ausser den eigenen 0,150 Grm. noch 0,080 Grm. Hippursäure aufgelöst waren, so mussten im Ganzen folglich in ihnen 0,230 Grm. Hippursäure enthalten sein = 23 C.C. Eisenchloridlösung.

2) Von demselben Manne wurde der Morgenharn gesammelt; er war klar, hellgelb (F. = II½), schwach sauer, zeigte das spec. Gew. von 1,015 und enthielt 0,12 p.C. PO_5.

a) 75 C.C. der Mischung (= 50 C.C. Harn) verbrauchten bis zur beginnenden Reaction 11 C.C., bis zur Endreaction 12,5 C.C. Eisenlösung = 0,125 Grm. Hippursäure (= 0,25 p.C.).

b) In 60 C.C. desselben Harns wurden 0,083 Grm. Hippursäure aufgelöst. 75 C.C. der Mischung, welche folglich 0,1948 Grm. Hippursäure (= 0,125 + 0,0698) enthielten, verbrauchten bis zur beginnenden Reaction 18,3 C.C., bis zur Endreaction 19,5 C.C. Eisenlösung.

3) Von einem gesunden 34jährigen Manne wurde der Morgenharn gesammelt; er war klar, schwach sauer, von dunkelgelber Farbe (III½); besass das spec. Gew. von 1,026 und enthielt 0,134 p.C. PO_5.

a) 75 C.C. der Mischung (= 50 C.C. Harn) verbrauchten bis zur beginnenden Reaction 27,4 C.C., bis zur Endreaction 28,5 C.C. Eisenlösung = 0,285 Grm. Hippursäure (= 0,57 p.C.).

b) In 60 C.C. desselben Harns wurden 0,095 Hippursäure aufgelöst. 75 C.C. der Mischung, welche folglich 0,3641 Grm. Hippursäure (= 0,285 + 0,0791) enthielten, verbrauchten bis zur beginnenden Reaction 34,2 C.C., bis zur Endreaction 36 C.C. Eisenlösung.

4) Der Harn wurde am Nachmittag von einem 21jährigen Manne gesammelt; er war sauer, hellgelb (II½) hatte das spec. Gew. von 1,016 und zeigte 0,11 p.C. PO_5.

a) 75 C.C. der Mischung (= 50 C.C. Harn) verbrauchten bis zur beginnenden Reaction 18 C.C., bis zur Endreaction 19,5 C.C. Eisenlösung = 0,195 Grm. Hippursäure (= 0,39 p.C.).

b) In 60 C.C. desselben Harns wurden 0,120 Grm. Hippursäure aufgelöst. Folglich mussten in 75 C.C. der Mischung 0,295 Grm. Hippursäure (= 0,195 + 0,100) enthalten sein; sie brauchten bis zum Ende der Reaction 30 C.C. der Eisenlösung.

5) Der Harn wurde am Vormittage von einem gesunden 32jährigen Manne gesammelt; er war sehr schwach sauer, blassgelb (I), zeigte das spec. Gew. 1,009 und enthielt nur 0,030 p.C. PO_5.

a) 75 C.C. der Mischung (= 50 C.C. Harn) verbrauchten bis zur beginnenden Reaction 9,3 C.C., bis zur Endreaction 10,5 C.C. Eisenlösung = 0,105 Grm. Hippursäure (0,21 p.C.).

b) In 60 C.C. desselben Harns wurden 0,053 Grm. Hippursäure aufgelöst, die Auflösung neutral gemacht und ausserdem noch 0,074 Grm. neutrales harnsaures Kali darin aufgelöst. In 75 C.C. der Mischung waren folglich 0,1491 Grm. Hippursäure (= 0,105 + 0,0441) und 0,0546 Grm. neutrales harnsaures Kali enthalten. Diese 75 C.C. verbrauchten bis zur beginnenden Reaction 13,7 C.C. und bis zur Endreaction 15,2 C.C. Eisenlösung.

6) Der Harn wurde gleich nach dem Mittage von einem 26jährigen gesunden Manne gesammelt. Er war klar, schwach sauer, hellgelb (II), besass das spec. Gew. 1,011 und enthielt 0,092 p.C. PO_5.

a) 75 C.C. der Mischung (50 C.C. Harn) verbrauchten

bis zur beginnenden Reaction 12,3 C.C., bis zur Endreaction 13,5 C.C. Eisenlösung = 0,135 Grm. Hippurs. (= 0,27 p.C.).

b) In 60 C.C. Harn wurden wie oben 0,072 Grm. Hippursäure und 0,093 Grm. neutrales harnsaures Kali aufgelöst. Folglich waren in 75 C.C. der Mischung 0,195 Grm. Hippursäure (= 0,135 + 0,060) und 0,0775 Grm. neutrales harnsaures Kali enthalten. Diese 75 C.C. verbrauchten bis zur beginnenden Reaction 17,5 C.C., bis zur Endreaction 19,3 C.C. Eisenlösung.

7) Der Harn wurde von einem soporösen Typhuskranken gesammelt. Er war dunkelgelbroth (V½), stark sauer, trübe, zeigte das spec. Gew. 1,028 und enthielt 0,150 p.C. PO_5. Das Sediment bestand aus saurem harnsauren Natron und Harnsäurekrystallen.

a) 75 C.C. der Mischung (= 50 C.C. Harn) verbrauchten bis zum Beginnen der Reaction 20,5 C.C., bis zum Ende der Reaction 22 C.C., Eisenlösung = 0,220 Grm. Hippursäure (= 0,44 p.C.).

b) In 60 C.C. desselben Harnes wurden 0,068 Grm. Hippursäure aufgelöst; folglich enthielten 50 C.C. Harn 0,2766 Grm. Hippursäure (= 0,220 + 0,0566). 75 C.C. der Mischung verbrauchten bis zur anfangenden Reaction 26,5 C.C., bis zur Endreaction 28 C.C. Eisenlösung.

8) Zu diesem Versuche wurde der Harn von einem an Lungenentzündung darniederliegenden Kranken genommen. Der Harn war sehr dunkelgelbroth (VI), stark sauer, trübe, zeigte das spec. Gew. 1,030 und enthielt 0,190 p.C. PO_5.

a) 75 C.C. der Mischung (= 50 C.C. Harn) liessen beim Zufliessen der Eisenchloridlösung keinen *isabellfarbenen* Niederschlag ausfallen, sondern einen *gelblich weissen*, der sich als phosphorsaures Eisenoxyd auswies. Die überstehende Flüssigkeit war stark sauer geworden.

b) Es wurden daher 60 C.C. desselben Harnes mit 40 C.C. Barytlösung vermischt und von der abfiltrirten Flüssigkeit 83,4 C.C. (= 50 C.C. Harn) abgemessen. Diese verbrauchten bis zur beginnenden Reaction 32,8 C.C., bis zur Endreaction 35 C.C. Eisenlösung = 0,350 Grm. Hippursäure (0,7 p.C.).

Aus diesen angestellten Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Die Barytlösung fällt keine Hippursäure aus dem Harne und macht folglich die quantitative Bestimmung derselben nicht ungenau.

2) Die Gegenwart der Harnsäure schadet nicht, denn sie wird von der Barytlösung ausgefällt. Ebenso wenig kann die Oxalsäure die Richtigkeit der Hippursäurebestimmung beeinträchtigen, denn sie kommt immer nur als oxalsaurer Kalk vor.

3) Der Fehler, der durch das Zufügen überschüssiger Chloreisenlösung, um mit Ferrocyankalium die Endreaction zu bekommen, bedingt wird, beträgt im Mittel 10—15 Milligrm. Hippursäure (= 1 bis 1½ C.C. Chloreisenlösung auf 50 C.C. Harn). Dieser Fehler ist nicht zu vermeiden und ist auch gering, wenn man in Betracht zieht, welche Verdünnung die Chloreisenlösung besitzt (2,0855 Grm. Fe auf 2 Liter Wasser, während bei der Phosphorsäurebestimmung 15,566 Grm. Fe auf 2000 C.C. Wasser kommen), und dass die Lösung wiederum mit 75 C.C. der Mischung verdünnt wird. Man ersieht hieraus, von welcher Wichtigkeit es ist, sich die *Intensität* der blauen Färbung, welche man als Endpunkt der Reaction bei der Bereitung des Chloreisentiters angenommen hat, zu merken.

4) Aus allen gemachten Versuchen stellt sich heraus, dass der Gehalt des Harnes an Hippursäure bedeutend grösser ist als an Phosphorsäure und nicht, wie Liebig*) vermuthete, gleich dem Gehalt an Harnsäure. Ueberhaupt sind die wenigen bis jetzt bekannten Angaben der Hippursäuremenge im gesunden und kranken Menschenharne sehr ungenau und differirend. So fand Bouchardat**) im im Harne einer Kranken 2,23 Theile Hippursäure auf

---

*) Liebig: Ueber die Constitution des Harns der Menschen und fleischfressenden Thiere. Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. L, p. 170. 1844.

**) Bouchardat: *Mémoire sur une maladie nouvelle (hippurie?). Compt. rend. des séances de l'Acad. des sciences de Paris, in 4°, 1840, t. II, p. 447. — Annuaire de thérap., in 32°, Paris 1842, p. 230.*

1000 Theile Harn (= 0,223 p.C.); Max Pettenkofer*) berechnete aus den kohlensauren Alkalien, welche ihm der Harn eines 13jährigen, am Veitstanze leidenden Mädchens lieferte, auf 1000 Theile Harn 12,886 Theile wasserfreie Hippursäure (= 1,2886 p.C.?). Endlich berichtet Millon**), dass er aus einem Liter Harn bis 9,10—11 Grm. (= 0,91—1,1 p.C.) Hippursäure habe erhalten können; da er aber zu diesem Zwecke den Harn mit $\frac{1}{20}$ Volum concentrirter Salzsäure vermischte und die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Hippursäurekrystalle (?) roth oder braun gefärbt waren, so wird ein guter Theil davon auf Rechnung der Harnsäure gesetzt werden können; Hippursäure dagegen ist in freier Salzsäure beträchtlich löslich. Aus allen Hippursäurebestimmungen (29 im Ganzen), die ich bis jetzt im gesunden Menschenharne gemacht habe, fand ich im Mittel 0,308 p.C., Min. 0,21 p.C., Max. 0,57 p.C. Im Harne Kranker kann natürlich dieser Procentgehalt bedeutend steigen, wie es bereits beobachtet worden ist im Fieberharn (Lehmann), bei Chorea (Pettenkofer), bei Diabetes (Lehmann) etc. Dass die Hippursäure sich selbstständig im Organismus, ohne Hülfe der Benzoësäure der Nahrungsmittel, bilden kann, ist schon von Liebig***) ausgesprochen worden und mag wohl von diesen Zahlen noch mehr bestätigt werden.

5) Wenn die Phosphorsäure über 0,160 p.C. im Harne beträgt, d. h. über 8 C.C. der Eisenchloridlösung auf 50 C.C. Harn verbraucht worden sind, so muss man die 60 C.C. Harn nicht mit 30, sondern mit 40 C.C. Barytlösung vermischen und von der abfiltrirten Flüssigkeit 83,3 C.C. abmessen, sonst könnte man leicht genöthigt sein den Versuch wiederholen zu müssen. Ferner ersieht man aus dem Versuche 8a, dass bei der Phosphorsäurebestimmung nach Liebig es unnütz ist, 10 C.C. der bekannten essigsauren Natronlösung zu 50 C.C. Harn vorläufig zuzufügen, denn

---

*) Max Pettenkofer: Ueber das Vorkommen einer grossen Menge Hippursäure im Menschenharne. Ann. d. Chem. u. Pharm. LII, 88. 1844.

**) Millon: *Études de Chimie organique in 8⁰, Lille 1849, p. 91.*

***) Liebig: *loc. cit. p. 171.*

da das hippursaure Natron in grösserer Menge im Harne enthalten ist als das phosphorsaure, so wird die beim Ausfallen des basischen phosphorsauren Eisenoxydes frei werdende Salzsäure die Hippursäure ausscheiden und somit diese die Rolle der Essigsäure übernehmen. Die wenigen vergleichenden Versuche (12), die ich bis jetzt darüber habe anstellen können, bestätigen alle diese Hypothese.

Endlich muss ich zum Schlusse noch bemerken, dass zur Hippursäurebestimmung es absolut nothwendig ist, *frischen*, nicht zersetzten, faulen Harn zu nehmen, denn sonst wird man statt der Hippursäure es mit *Benzoësäure* zu thun haben. Wenn ich daher bis jetzt der Benzoësäure keine Erwähnung gethan habe, so geschah es aus dem Grunde, weil ich nach Liebig*) annehme, dass im frischen Harne keine Benzoësäure vorkommen kann. Dieses haben auch zur Genüge die Versuche von Ure**), Keller***) und Garrod†) bewiesen, und daher wird dieser Körper wohl nie die Richtigkeit der Hippursäurebestimmung im frischen Harne beeinträchtigen können.

---

*) Liebig: *loc. cit. p. 169.*

**) Ure: *De la transformat. de l'acide urique en acide hippurique dans de corps humain sous l'influence de l'acide benzoique.* (*Journ. de Pharm. 1841, t. XXVII, p. 617.*)

***) Wöhler u. Keller: Ueber die im lebenden Organismus vor sich gehende Umwandlung der Benzoësäure in Hippursäure. (Ann. d. Phys. u. Chem. 1842, t. LVI, p. 638.)

†) Garrod: *Sur ta transformat. de l'acide benzoique en acide hippurique dans l'organisme animal. (Philos. magaz. 1842.)*

LXIV.

Ueber *Cyclamen europaeum*.

Von

S. de Luca.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 7.) p. 295 u. *(No. 8.) p. 328.*)

(II. u III. Theil als Fortsetzung von Bd. LXXI, p. 330 dies. Journ.)

1) Mannit aus Cyclamen. Aus den Wurzelknollen des Cyclamen kann eine Substanz ausgezogen werden, welche alle Eigenschaften des Mannits hat. Man erhält sie auf folgende Weise:

Der Saft der Wurzeln wird filtrirt, dann der Gährung überlassen und darauf gekocht und in der Wärme filtrirt, um das coagulirte Cyclamin abzuscheiden, das Filtrat im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kaltem Alkohol ausgezogen. Die filtrirte alkoholische Lösung giebt nach einigen Tagen beim Verdunsten eine gewisse Menge kleiner, farbloser und durchsichtiger Krystalle. Der mit kaltem Alkohol behandelte Rückstand giebt bei wiederholtem Ausziehen mit heissem Alkohol eine neue Quantität derselben Zuckerart, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol vollkommen farblos und rein erhalten wird. Die folgenden Eigenschaften zeigen, dass diese Substanz identisch mit Mannit ist: Die Substanz hat einen schwach süssen Geschmack, sie krystallisirt beim langsamen Erkalten der alkoholischen Lösung in deutlichen rhombischen Prismen, gewöhnlich aber bei schnellem Erkalten in sehr feinen seideglänzenden und sternförmig gruppirten Prismen, sie verändert sich nicht an feuchter Luft, löst sich leicht in Wasser (15—20 p.C. bei 16—20° C.); der Schmelzpunkt liegt zwischen 164 u. 165°, die geschmolzene farblose und durchsichtige Flüssigkeit erstarrt zu einer strahlig krystallinischen und undurchsichtigen Masse. Gegen 200° färbt sie sich etwas und geräth ins Kochen und zersetzt sich über 250° unter Abscheidung einer bedeutenden Menge aufgeblähter leichter

Kohle. Sie gährt nicht mit Bierhefe und wird bei 100° nicht von Alkalien verändert, färbt sich nicht bei längerer Berührung mit Ammoniak und reducirt das weinsaure Kupferoxyd-Kali nicht. Die wässrige Lösung der Substanz löst Baryt, Strontian und Kalk auf, die Lösungen werden beim Kochen trübe, klären sich beim Erkalten aber wieder. Die Substanz giebt mit Salpeter-Schwefelsäure in der Kälte ein Nitroproduct, in der Wärme giebt sie mit Salpetersäure Oxalsäure. Die Substanz ist in kaltem Alkohol sehr wenig, in siedendem aber sehr löslich, in Aether und ähnlichen Flüssigkeiten unlöslich. Die Zusammensetzung der Substanz entspricht genau der Formel $C_6H_7O_6$.

Die Identität der in den Wurzeln des Cyclamen enthaltenen Zuckerart mit Mannit zeigt sich ferner dadurch, dass alle erwähnten gleichzeitig mit Mannit aus Manna dargestellten Versuche zu gleichen Resultaten führten.

Der Mannitgehalt der Wurzeln des Cyclamen erklärt auch die etwas purgirende Wirkung einiger besonders früher aus den Wurzeln bereiteter Präparate. Ich muss hinzufügen, dass man nur aus dem gegohrenen Safte Mannit erhält, während es mir unmöglich war, nur Spuren durch directe Methoden im Safte nachzuweisen.

2) Die wässrige Lösung des Cyclamin erleidet unter dem Einflusse des Lichtes eine merkwürdige Veränderung. Sie setzt mit der Zeit und fortschreitend eine amorphe, weisse Masse ab, die bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich in derselben Flüssigkeit ist, sich bei höherer Temperatur aber darin löst. Wenn man eine wässrige Lösung des Cyclamins in einem Probirglas einige Zeit dem Lichte aussetzt, so bildet sie einen Absatz, erwärmt man sie darauf etwas, so löst sich der Niederschlag und die Flüssigkeit wird wieder durchsichtig, bei abermaligem Erwärmen trübt sie sich aufs Neue, in Folge der Coagulation des Cyclamin. Nach dem Erkalten und mit der Zeit löst sich das coagulirte Cyclamin abermals auf und eine in der kalten Flüssigkeit unlösliche Substanz scheidet sich mit allen ursprünglichen Eigenschaften aus. Es ist wahrscheinlich, dass diese in der Kälte unlösliche Substanz *isomer* mit Cyclamin ist, und dass man durch verlängerte

Einwirkung des Lichts sämmtliches Cyclamin in dieselbe umwandeln könne, so dass sich die Lösung durch Kochen dann nicht mehr trüben würde.

Wenn man die wässrige Cyclaminlösung in einem Gefässe mit enger Oeffnung der freien Luft aussetzt, so bedeckt sich diese bald mit verschiedenen Kryptogamen, unter welchen man ein purpurrothes Gebilde findet, während man in der rosenroth gewordenen Flüssigkeit noch intensiver roth gefärbte Punkte bemerkt, welche man als Mittelpunkte der Vegetation betrachten kann.

Wird trocknes Cyclamin in einer Porcellanschale über eine Wasserschicht unter eine Glocke gebracht, so dass es sich in einer fortwährend feuchtbleibenden Atmosphäre befindet, so absorbirt es sehr viel Wasser (bis 50 p.C.), vergrössert sein Volumen bedeutend und wird endlich gleichfalls von verschiedenen kryptogamischen Gebilden bedeckt, unter welchen man wieder die erwähnten purpurrothen bemerkt.

Wenn man die in Scheiben geschnittenen Wurzeln des Cyclamen erwärmt, so sieht man nach einiger Zeit beim Zerschneiden, dass sich das Innere der Scheibe an verschiedenen Punkten roth gefärbt hat.

Lässt man endlich das aus warmer alkoholischer Lösung abgeschiedene Cyclamin freiwillig an der Luft austrocknen, so verliert es anfangs seinen Alkohol, absorbirt dann Feuchtigkeit und bedeckt sich mit einer dicken Schicht der beschriebenen Kryptogamen. Man kann in diesem Falle leicht die letzteren durch warmen Alkohol vom Cyclamin trennen, welcher das unveränderte Cyclamin löst und die organisirten Gebilde unverändert lässt.

Durch diese Mittel gelang mir die Entwickelung mehrerer verschiedener Pflanzenspecies, welche Herr Montagne die Güte hatte näher zu untersuchen, er fand darin eine neue Alge, welche er mit dem Namen *Hygrocrocis cyclaminae* bezeichnet.

LXV.

Ueber einen vom Chlorophyll verschiedenen grünen Farbstoff gewisser Pflanzen.

Von

F. Verdeil.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 11.) p. 442.)

Der fleischige Theil der noch nicht entwickelten Blumenknospen oder der Distelköpfe und Artischoken ist vollkommen farblos, weiss. Wenn man ihn mit Wasser kocht und durch Auspressen den Pflanzensaft entfernt, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche sich an der Luft nicht verändert. Versetzt man aber die Flüssigkeit mit ein paar Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Natron oder Kalkwasser, so färbt sich die Oberfläche derselben nach einiger Zeit grün und wird beim Schütteln in Folge innigerer Berührung mit der Luft nach einigen Stunden dunkelgrün. Bei überschüssig vorhandener Base geht die grüne Farbe in eine gelbe über, die aber durch Zusatz von Essigsäure wieder der normalen blaugrünen Färbung Platz macht.

Alaun, essigsaures Bleioxyd und Zinnoxyd fällen die Flüssigkeit und bilden Lacke von verschiedenen Farbentönen, alle aber sind schön dunkelgrün gefärbt und verändern sich nach dem Abfiltriren und Trocknen im Lichte nicht. Zinnoxydul giebt einen gelben Niederschlag und färbt auch die grünen Thonerde- und Bleilacke gelb.

Ich habe das eigentlich färbende Princip auf folgende Weise isolirt. Der Bleiniederschlag wird mit Schwefelsäure, die mit vielen Alkohol von 40° verdünnt ist, zersetzt, wobei sich der Farbstoff mit braungelber Farbe im Alkohol löst. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich durch Zusatz von sehr viel Aether der Farbstoff ab, während Fett und Gerbstoff gelöst bleiben. Der abfiltrirte, mit Wasser gewaschene und getrocknete Niederschlag stellt den reinen Farbstoff dar; er ist gelbbraun, zersetzt

sich in der Wärme ohne zu schmelzen, sublimirt nicht und hinterlässt nur Spuren von Asche. Er ist unlöslich in Wasser und Säuren, wenig löslich in Alkohol, löst sich sehr leicht in Alkalien, kohlensaurem Natron und Kalkwasser, durch welches er grün gefärbt wird. Es genügt schon eine sehr geringe Menge Base, um den Farbstoff in Wasser löslich zu machen, diese Lösungen sind sehr schön grün gefärbt, ähnlich den bei Fällung der ursprünglichen Lösung durch Bleizucker entstehenden Flüssigkeiten. Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure verändern den Farbstoff nicht, werden sie aber im Ueberschuss zu seiner grünen alkalischen Lösung gesetzt, so färbt sich diese schwach roth und der Farbstoff fällt heraus. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit schön rother Farbe, mit überschüssigem Alkali zersetzt er sich an der Luft. Er enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff.

Dieser Farbstoff ist neu, er gehört zu der kleinern Zahl der Farbstoffe, welche sich aus dem frischen Pflanzenauszug erst durch Oxydation in Berührung mit der Luft bilden. Er hat viel Verwandtschaft zu den Thonerdebeizen für Baumwolle, färbt jedoch die Seide und Wolle nicht direct, obwohl fast alle Farbstoffe die Gewebe thierischen Ursprungs mehr oder weniger färben.

Die Disteln und Artischoken, welche in unserm Klima gedeihen, sind nicht reich genug an Farbstoff, als dass sie für die Industrie angewendet werden könnten; die südlicher wachsenden, wie z. B. im mittägigen Frankreich, sind dagegen reicher als etwa die in der Gegend von Paris vorkommenden.

Alle Theile der Pflanzen enthalten den Farbstoff nicht in gleicher Menge, der Blüthenkopf enthält vor der Entwickelung der Blumen am meisten, nach ihrer Bildung nur noch sehr wenig, Stengel und Blätter der Pflanzen sind dagegen arm an Farbstoff.

Der grüne Farbstoff ist in Verbindung mit Basen sehr beständig. Der an der Luft durch Oxydation grün gewordene Pflanzenauszug entfärbt sich sehr bald, wenn Gährung in der Flüssigkeit eintritt und wird alkalisch, nur die Oberfläche der Flüssigkeit färbt sich grün; die Farbe

kommt aber in Berührung mit der Luft ebenso schnell als wie beim reducirten Indigo wieder zum Vorschein. Ich habe Flüssigkeiten seit länger als zwei Jahren beobachtet, welche in Berührung mit der Luft noch ihre grüne Farbe annehmen.

LXVI.
Ueber den Farbstoff der Blätter.

Von

T. L. Phipson.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 23.) p. 912.)

Das Rhamnoxanthin hat sehr viel Aehnlichkeit mit dem Xanthophyll (dem gelben Farbstoff der Blätter im Herbst), ohne jedoch identisch mit demselben zu sein.

Das Xanthophyll bildet sich nach Berzelius aus dem Chlorophyl durch die Einwirkung der Sonnenstrahlen, ist aber nicht als ein Oxydationsproduct desselben anzusehen, denn Berzelius selbst hat vergebens gesucht, die gelbe Farbe der Blätter wieder in das ursprüngliche Chlorophyll umzuwandeln. Bei Versuchen, welche ich machte, glaubte ich anfangs, es sei mir diese Umwandlung gelungen, ich überzeugte mich jedoch, dass ich eine ganz neue grüne Farbe hervorgebracht hatte.

Die gelbe Farbe des Rhamnoxanthins geht bekanntlich durch concentrirte Schwefelsäure in eine smaragdgrüne über, ganz dasselbe findet bei dem Xanthophyll statt, wie ich mich an gelben Blättern der verschiedensten Bäume überzeugte. In concentrirte Schwefelsäure eingetaucht werden die gelben Blätter schnell smaragdgrün, ganz wie wenn man mit Rhamnoxanthin denselben Versuch macht, man hat dabei auch dieselben Vorsichtsmaassregeln anzuwenden. Wenn die Säure sich erwärmt oder einige Augenblicke länger wirkt, geht die entstandene

grüne Farbe sehr rasch in eine dunkelbraune über, indem sich eine humusähnliche Substanz bildet.

Als ich nun auch grüne Blätter ebenso wie die gelben mit Schwefelsäure behandelte, beobachtete ich zu meinem Erstaunen, dass sich ihr Chlorophyll in denselben Farbstoff umwandelt, den diese Blätter im Herbste enthalten, und dass bei fortgesetzter Einwirkung der Schwefelsäure die gelbe Farbe wieder ebenso in Smaragdgrün übergeht, wie ich an den gelben Blättern beobachtet hatte. Endlich bildet sich alles in Humus um, so wie die Säure länger als einige Secunden einwirkt.

An den gelben Blättern beobachtet man also durch Berührung mit concentrirter Schwefelsäure 1) eine smaragdgrüne Farbe, 2) eine Umwandlung dieses Farbstoffes in eine dunkelbraune humusähnliche Substanz, wenn die Säure nicht abgegossen wird, und an den grünen Blättern unter denselben Umständen 1) Bildung eines gelben Farbstoffes, 2) Umwandlung desselben in einen smaragdgrünen und 3) bei verlängerter Einwirkung Humusbildung.

LXVII.
Ueber die Darstellung der zusammengesetzten Acetone.

Von

C. Friedel.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 14.) p. 552.)

Die zusammengesetzten Acetone konnte man bis jetzt nur durch Destillation eines Gemenges von Salzen der zwei Säurereihen $C_nH_nO_4$ oder $C_nH_{n-8}O_4$ darstellen. So hat bekanntlich Williamson zuerst das Methyl-Valeryl erhalten, indem er ein Gemenge von valeriansaurem und essigsaurem Kali trocken destillirte. Auf dieselbe Weise erhielt ich Methyl-Benzoyl und Methyl-Butyryl.

Die zusammengesetzten Acetone entstehen aber nicht allein unter diesen Umständen. Als ich buttersauren Kalk zur Darstellung von Butyron destillirte, bildete sich neben dem Butyron gleichzeitig eine geringe Menge Butyral zwei Körper, welche nichts anderes als zusammengesetzte Acétone sind.

Die Ursache dieser Erscheinung ist leicht einzusehen. Chancel hat schon gezeigt, dass die Bildung von Butyron begleitet ist von der des Butyrals, und dass folglich der buttersaure Kalk sich unter Entwickelung von Kohlenwasserstoff zersetzt. Wenn sich nur Butyral bildete, so würde sich nur Propylen entwickeln. Aber wie Berthelot bei Gelegenheit der Synthese der Kohlenwasserstoffe gezeigt hat, ist die Zersetzung nicht so einfach und das Gas, welches sich entwickelt, ist ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, von denen mehrere sehr zusammengesetzte Formeln haben.

Man begreift, dass sich in dieser complicirten Reaction Aethyl und Methyl bilden können, die sich mit dem freigewordenen Butyryl verbinden und Aethyl-Butyryl und Methyl-Butyryl geben.

Das rohe Destillationsproduct des buttersauren Kalkes wurde oftmals fractionirt destillirt und konnte dadurch in vier Theile getrennt werden: Butyron bei 145° siedend, Aethyl-Butyryl (128°), Methyl-Butyryl (111°) und Butyral, das bei 95° ins Sieden kam.

Das Aethyl-Butyryl, das sich in besonders reichlicher Menge bildet, fast eben so reichlich als Butyron, ist vollkommen farblos, von scharfem Geschmack und aromatischem, dem Butyron ähnlichem Geruch.

Die Analyse gab:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	71,93	72,08	72,0
Wasserstoff	12,08	12,15	12,0

Diese Zahlen entsprechen den Formeln:

$$C_{12}H_{12}O_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}$$

Die Dampfdichte ist 3,58 (berechnet 3,43). Dass die gefundene Zahl zu gross ist erklärt sich leicht durch die Gegenwart einer kleinen Menge Butyron, welche für die Analyse unwesentlich ist, wohl aber die Dampfdichtebestimmung nach Dumas beeinflusst.

Das spec. Gew. der Flüssigkeit ist bei 0° gleich 0,833.

Das Methyl-Butyryl, auf dieselbe Weise erhalten, machte eine viel kleinere Menge aus.

Die Analyse gab:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	69,64	69,70
Wasserstoff	11,92	11,62

entsprechend den Formeln $C_{10}H_{10}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$.

Die gefundene Dampfdichte ist 3,13, die berechnete 2,97. Die Dichte der Flüssigkeit bei 0° ist gleich 0,827. Das Butyral erhielt ich nur in sehr kleiner Menge.

Nach diesen Thatsachen kann man annehmen, dass sich bei Destillation eines Salzes der Fettsäurereihe ausser Aceton und dem Hydrür des Radicals der Säure auch gemischte Acetone bilden, welche das Radical der Säure verbunden mit den Kohlenwasserstoffradicalen C_nH_{n+1} enthalten, die niedriger sind als das im Aceton enthaltene.

Daraus geht auch hervor, warum die Säuren mit sehr hohem Aequivalent nur schwierig grössere Mengen ihrer Acetone geben.

Ich setze diese Untersuchungen im Laboratorium des Herrn Würtz fort.

LXVIII.
Ueber die oxydirenden Eigenschaften des übermangansauren Kalis.

Von

Péan de Saint-Gilles.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 14.) p. 554.)

III. Abhandlung. *Oxydation der Citronensäure.* *)

Wenn man zu einer Lösung von Citronensäure Chamäleonlösung setzt, so bemerkt man in der Kälte keine Entfärbung, bei 80° tritt aber Reaction ein, es entwickelt sich Kohlensäure und Geruch nach Aceton.

Das künstliche Manganüberoxyd **) verhält sich wie das Chamäleon, während beim natürlichen (Pyrolusit) die Wirkung von seiner Reinheit und dem Zustand der Cohäsion abhängt.

Um das flüchtige Product, dessen Geruch an Aceton erinnerte, zu sammeln, liess ich 100 Grm. natürliches Manganüberoxyd, 120 Grm. Schwefelsäure und 700—800 Grm. Wasser auf 20—25 Grm. Citronensäure wirken, die in kleinen Portionen zugesetzt wurde, und wiederholte diese Operation 4—5mal. Die in einer abgekühlten Vorlage condensirten Destillationsproducte wurden fractionirt destillirt und der flüchtige Theil mit Chlorcalcium gemischt. Indem sich dieses löste bildeten sich zwei Schichten. Die obere Flüssigkeitsschicht war nach 2—3maligem Destilliren über wasserfreien Baryt wie folgt zusammengesetzt:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_6H_6O_2$ = Aceton.
Kohlenstoff	61,7	62,1
Wasserstoff	10,3	10,3

Das auf solche Weise erhaltene Aceton kochte bei 56,7° in einer Platinschale und unter 0,757 M. Druck. Sein

*) Fortsetzung von Bd. LXXV, p. 178 dies. Journ.

**) Das angewendete Manganüberoxyd wurde durch Einwirkung von schwefelsaurem Manganoxydul auf Chamäleon dargestellt.

Geruch ist durchdringend und angenehmer als der eines durch trockne Destillation von essigsaurem Salz erhaltenen Products. Es löst das Chamäleon ohne sich zu verändern selbst bei Siedehitze, und es kann dasselbe daher zur Erkennung der Reinheit des Acetons so wie zur Entfernung der oxydabeln Stoffe dienen, welche das Aceton gewöhnlich begleiten. Das Aceton aus essigsauren Salzen, selbst solches, welches über gebranntem Kalk rectificirt worden ist, schien mir immer mehr oder weniger unrein, es wurde aber vollkommen rein erhalten, wenn es mit überschüssigem übermangansauren Kali destillirt worden war, sein gewöhnlich etwas empyreumatischer Geruch war verschwunden und es roch ganz ebenso wie das durch Oxydation der Citronensäure erhaltene Aceton.

Kohlensäure und Aceton scheinen also bei Zersetzung etwas grösserer Mengen von Citronensäure die wesentlichen Spaltungsproducte zu sein, es bilden sich aber, wenn man weniger Citronensäure (1—2 Decigrm.) und einen grossen Ueberschuss von Chamäleon nimmt, auch noch andere Producte, jedoch in sehr kleiner Quantität. Das Aceton war von einer flüchtigen, scharf riechenden Substanz begleitet, welche die Augen und die Respirationsorgane sehr stark angreift. Diese Substanz reducirt in der Kälte das Chamäleon, und wenn man die Destillationsproducte mit Aetzbaryt oder einem Alkali behandelt, tritt Verharzung und Braunfärbung ein. Ferner haben die ersten Destillationsproducte immer saure Reaction und geben durch Sättigen mit Barytwasser eine Menge eines gummiartigen Salzes, das wenig gefärbt und sehr löslich ist und beim Zersetzen mit Schwefelsäure einen stechenden Geruch, ähnlich dem der Essigsäure, verbreitet.

Nach diesen Eigenschaften scheint die Substanz dem Acroleïn und seinem Oxydationsproduct, der Acrylsäure, nahe zu stehen*). Ich würde gern noch bestimmtere Erkennungsmittel aufgesucht haben, wenn nicht einerseits die naheliegenden Siedepunkte des Acroleïns (52°) und

*) Weniger dem Mesit = Aldehyd, $C_6H_4O_2$, Kane's, welches mit dem Acroleïn isomer ist.

des Acetons eine Trennung der Substanzen verhindert hätten, und die geringe Menge, so wie die Nichtkrystallisationsfähigkeit des Barytsalzes die nähere Untersuchung erschwert hätte. Ich habe übrigens Grund zu vermuthen, dass dieses Salz gemengt war mit ameisensaurem Baryt, denn bei 120° getrocknet enthielt es 62 p.C. Baryt, ein Gehalt, welcher zwischen dem des ameisensauren und des acrylsauren Baryts steht. Es ist bekannt, dass Redtenbacher die Ameisensäure als Oxydationsproduct des Acroleïns und der Acrylsäure erhalten hat, eine Beobachtung, welche die erwähnte Vermuthung begründet. Wie dem auch sei, man kann ziemlich leicht die verschiedenen Reactionen erklären. Entweder giebt das Aceton, $C_6H_6O_2$, indem es sich im Augenblick des Entstehens oxydirt, Acroleïn, $C_6H_4O_2$, oder das Acroleïn entsteht gleichzeitig mit dem Aceton, und durch dieselben Ursachen in Folge der directen Oxydation der Citronensäure*).

Obgleich diese secundären Producte die Hauptreaction verwickeln, so habe ich doch gesucht, wie früher bei der Weinsäure, die quantitativen Verhältnisse der Reaction kennen zu lernen. Da man bemerkt, dass die Bildung des Acroleïns und der Acrylsäure die Menge der entwickelten Kohlensäure nicht beeinträchtigt, so könnte man durch Bestimmung der Kohlensäure am besten zum Ziele gelangen. Ich habe das Gas über Quecksilber aufgefangen, indem ich die Mischung kochte, und gefunden, dass seine Menge constant 17—18 Aeq. auf 2 Aeq. Citronensäure beträgt, so dass der Vorgang durch folgende Gleichung ausgedrückt ist:

$$2(\underbrace{C_{12}H_8O_{14}, 2HO}_{\text{Krystall. Citronensäure.}}) + O_{20} = C_6H_6O_2 + 18CO_2 + 12HO.$$

Es werden also $\frac{3}{4}$ des Kohlenstoffs der Citronensäure in Kohlensäure umgewandelt.

Ich habe ausserdem die in meiner ersten Abhandlung (dies. Journ. LXXIII, 470) beschriebene Methode zur Be-

*) Cahours und Hofmann haben schon Acroleïn durch Oxydation des mit dem Aceton isomeren Allylalkohols, $C_6H_6O_2$, erhalten.

stimmung des durch Citronensäure absorbirten Sauerstoffs benutzt und dabei folgendes beobachtet:

1) Die Citronensäure, $C_{12}H_8O_{14}, 2HO$, absorbirt beim Erhitzen mit Chamäleon und verdünnter Schwefelsäure je nach der angewendeten Temperatur 24—30 Aeq. Sauerstoff auf 2 Aeq. Citronensäure; das künstliche Manganüberoxyd bewirkt eine fast ebenso energische Oxydation.

2) Das Gemenge von Citronensäure und Chamäleon nimmt, wenn es abwechselnd sauer und alkalisch gemacht wird, niemals Sauerstoff genug auf, um allen Kohlenstoff in Kohlensäure zu verwandeln; diess Resultat, verschieden von dem bei der Weinsäure erhaltenen, erklärt sich durch die Bildung von Aceton, welches vom Chamäleon nicht zersetzt wird. Die Menge des auf solche Weise absorbirten Sauerstoffs betrug im Maximum 32 Aeq. statt 36 Aeq.

Nach diesen Beobachtungen zeigte sich, dass die Menge der entwickelten Kohlensäure beinahe constant ist und der angegebenen Gleichung entspricht, während andererseits im Gegentheil die Absorption des Sauerstoffs zwischen gewissen und bestimmten Grenzen schwankt, die übrigens immer unter denen liegen, welche sich aus der angegebenen Gleichung ergeben. Diess findet jedoch seine Erklärung in der erwähnten Bildung der secundären Producte Acroleïn, Acrylsäure, Ameisensäure etc. Die Menge dieser Producte scheint übrigens sehr abhängig zu sein von den Umständen, die bei der Bestimmung obwalten, die ich mit sehr kleinen Mengen Citronensäure ausgeführt habe.

Die beschriebenen Erscheinungen schliessen sich an einige früher beobachtete an, von denen ich die folgenden erwähne. Robiquet erhielt beim Erhitzen der Citronensäure mit concentrirter Schwefelsäure oder durch trockne Destillation der Citronensäure eine flüchtige Flüssigkeit, welche er als identisch mit Aceton erkannte. Ferner haben mehrere andere Chemiker bei Reactionen von Chlor und Brom auf Citronensäure eine Reihe von Verbindungen erhalten, welche sich an das Aceton oder an eine der damit isomeren Verbindungen anschliessen, wie z. B. das Tribromaceton, $C_6H_3Br_3O_2$, von Cahours, das Pentachlor-

aceton, $C_6HCl_5O_2$, Städeler's und das Product, welchem Plantamour die Formel $C_8Cl_8O_3$ gegeben hat, welches aber nach Städeler die Zusammensetzung des Hexachloraceton, $C_6Cl_6O_2$, hat.

Endlich bemerke ich noch, dass das Aceton bis jetzt nur als Pyroproduct erhalten worden ist, und dass es, obwohl ärmer an Sauerstoff als Citronensäure, nichtsdestoweniger nach der erwähnten Gleichung in Folge einer wahren Oxydation aus dieser Säure entstehen kann.

LXIX.
Ueber die Salze des Chroms.

Von

E. Fremy.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 23.) p. 883.)

Es ist bekannt, dass sich die violetten Chromsalze, wie das Sulfat oder der Alaun, unter dem Einfluss einer wenig erhöhten Temperatur in unkrystallisirbare Körper von schön grüner Farbe umwandeln; so wie dass die violetten Chromsalze mit überschüssigem Ammoniak behandelt bläulichroth gefärbte Flüssigkeiten geben.

Da sich diese Thatsachen an die auffallenden Erscheinungen der Isomerie anschliessen, wurden sie zum Gegenstand wichtiger Untersuchungen wie der von Berzelius, Schrötter und neuerlich von Loewel.

Die Frage ist jedoch bis jetzt im Dunkeln geblieben, denn wir wissen gegenwärtig weder welche Verschiedenheit zwischen den violetten und den durch Wärme grün gewordenen Chromsalzen besteht, noch über die Zusammensetzung der rothen Substanzen etwas Näheres, welche sich bei Behandlung gewisser Chromsalze mit Ammoniak bilden.

Die vorliegende Arbeit hat zum Zwecke, einiges Licht über diesen interessanten Gegenstand zu verbreiten, der

eine gewisse Analogie mit meinen Untersuchungen über die Hydrate und die Amidbasen des Kobalts hat.

Diese Arbeit zerfällt in drei Theile:

Im ersten Theile werde ich besprechen, welche Modificationen das Chromsesquioxydhydrat und die Salze dieser Base durch die Wärme erleiden.

Im zweiten eine neue Klasse von Körpern kennen lehren, welche ich Amido-Metallverbindungen nenne.

Im dritten Theil werde ich Substanzen beschreiben, welche durch Zersetzung der Amidverbindungen entstehen, so wie eine neue Base, welche die Elemente von Ammoniak und von Chromsesquioxyd enthält.

Ich gebe im Folgenden meine hauptsächlichsten Beobachtungen.

1) *Veränderungen, welche das Chromsesquioxyd und die violetten Chromsalze durch die Wärme erleiden.*

Wenn man ein violettes Chromsalz mit Ammoniak fällt, so erhält man ein Hydrat, welches nach dem Trocknen in der Leere durch die Formel ausgedrückt wird

$$Cr_2O_3, 9HO.$$

Dieses Hydrat unterscheidet sich von einem später zu erwähnenden durch seine Löslichkeit in Essigsäure, Ammoniak und in verdünntem Kali.

Es verändert sich selbst unter den schwächsten Einflüssen. So wird es durch die Einwirkung des kochenden Wassers, durch Gegenwart concentrirter Salzlösungen, durch verlängerten Contact mit kaltem Wasser, durch ein Trocknen an freier Luft oder ein Aufbewahren in der Leere während mehrer Tage, durch Reiben während einiger Augenblicke, in allen den Mitteln unlöslich, in welchen es sich vor seiner Veränderung gelöst hatte.

Alle diese Thatsachen scheinen zu zeigen, dass diese Modification des Chromoxyds durch eine isomere Umänderung und nicht durch eine Entwässerung hervorgebracht wird; es ist in der That schwierig einzusehen, wie das Chromoxyd, welches durch Aufbewahren unter kaltem Wasser seine Löslichkeit in Essigsäure und in Kali verliert, diese Veränderung in Folge einer Entwässerung,

welche unter Wasser vorgehen müsste, erleiden sollte. Die Analyse zeigt übrigens durchaus keine Differenz zwischen diesen Hydraten.

Ich habe daher auch die zwei verschiedenen Zustände des Chromoxyds mit besonderen Namen benannt, indem ich den Namen Chromsesquioxyd für das Oxyd beibehalte, welches dem Einfluss des kochenden und der verlängerten Einwirkung des kalten Wassers ausgesetzt war, und welches unlöslich ist in Essigsäure, Kali und ammoniakalischen Flüssigkeiten, während ich Metachromsesquioxyd das Oxyd nenne, welches seine Löslichkeit in den erwähnten Reagentien beibehalten hat, und welches man durch Fällen eines violetten Chromsalzes durch Ammoniak in der Kälte erhält.

Wenn das Metachromoxyd in gewöhnliches Oxyd umgewandelt worden ist, kann es wieder in den ersten Zustand gebracht werden, durch Kochen mit überschüssiger Säure und Fällen mit Ammoniak, wie auch Löwel beobachtet hat.

Nachdem die Existenz zweier isomerer Zustände des Chromoxyds dargethan war, suchte ich die Veränderungen zu studiren, welche die Chromsalze in der Wärme erleiden, und zu ermitteln, ob diese Umwandlung eines violetten Salzes in ein grünes herrührt von einer Deshydratation oder von der Bildung eines neuen sauren oder basischen Salzes oder einer isomeren Modification der Base des Salzes.

Der Versuch liess in dieser Hinsicht keinen Zweifel übrig: nachdem ich mich überzeugt hatte, dass bei Umwandlung eines violetten Salzes in ein grünes durch Kochen kein Austreten von Säure oder Base stattfindet, fällte ich das Oxyd eines grüngewordenen Salzes mit Ammoniak und fand bei Vergleichung dieses mit dem Oxyd eines violetten Salzes, dass beide bedeutende Verschiedenheiten zeigen, und dass das Oxyd des grünen Salzes unlöslich in verdünnter Kalilauge oder in ammoniakalischen Flüssigkeiten geworden war; mit einem Worte das Metachromoxyd war durch Kochen in gewöhnliches Oxyd übergegangen.

Die Veränderungen, welche violette Chromsalze durch Kochen mit Wasser in ihrer Farbe und anderen Eigenschaften erleiden, beruhen daher auf einer isomeren Umwandlung des Oxyds, welches im Salze enthalten ist.

2) *Amid-Chromverbindungen.*

Die zwei isomeren Zustände des Chromoxyds verhalten sich nicht gleich gegen Ammoniak; das durch kochendes Wasser veränderte Oxyd reagirt nicht auf Ammoniak, während das Meta-Chromoxyd in Berührung mit Ammoniak seine Farbe in Violett umändert, und zur Entstehung einer Amidverbindung Veranlassung giebt, welche aus gleichen Aequivalenten Chromoxyd und Ammoniak zu bestehen scheint. Diese Verbindung entwickelt beim Erhitzen viel Ammoniak und Wasser unter Zurücklassung von wasserfreiem Chromoxyd. Ich werde später eine Methode angeben, nach welcher man diese Amidverbindung absolut rein erhält.

Die Ammoniaksalze wirken nicht auf Meta-Chromoxyd ein; wenn man aber gleichzeitig Ammoniak und Ammoniaksalze auf dasselbe reagiren lässt, so zeigt sich eine ganz neue Erscheinung, welche ich mit grossem Interesse studirt habe.

Das Metachromoxyd löst sich alsdann vollständig und giebt Verbindungen, welche durch ihre schöne violettrothe Farbe ausgezeichnet sind.

Es gelang mir, die hierbei entstehenden Körper zu isoliren, indem ich die rosenrothen Flüssigkeiten durch Alkohol fällte und die Amidverbindungen durch schnelles Trocknen in der Leere vor dem zersetzenden Einfluss des Alkohols schützte.

Alle Ammoniaksalze wirken so im Verein mit Ammoniak auf die Lösungen des Metachromoxyds und bilden gefärbte Verbindungen, deren allgemeine Eigenschaften ich durch Beschreibung des Products angeben werde, welches durch Chlorammonium entsteht.

Dieser Körper ist im trocknen Zustande schön violett gefärbt und giebt eine intensiv bläulichrothe wässrige Lösung. Die chemischen Eigenschaften der Elemente, aus

welchen die Verbindung besteht, sind ganz verdeckt; die Reaction ist kaum alkalisch, während doch Ammoniak in grosser Menge in das Molekül eintritt; salpetersaures Silberoxyd giebt keinen Niederschlag, obwohl die Verbindung die Elemente von Chlorwasserstoff enthält, auch ist durch gewöhnliche Reactionen die Gegenwart des Chroms nicht nachzuweisen.

Wenn man die Lösung kocht, so werden alle erwähnten Bestandtheile der Verbindung sichtbar; es entwickelt sich sehr viel Ammoniak, Chromsesquioxydhydrat fällt nieder, wodurch die Flüssigkeit öfters erstarrt, und salpetersaures Silberoxyd zeigt alsdann grosse Mengen von Chlorwasserstoff an.

Die Zusammensetzung der Verbindung kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$2(ClH, NH_3)4NH_3 + 3Cr_2O_3 + HO.$$

Die zersetzende Wirkung des Wassers erinnert an die Umbildung der Amide in Ammoniaksalze und diess gab mir Veranlassung, die besprochenen Verbindungen Amidmetallverbindungen zu nennen (*corps amido-metalliques*).

Es können also durch gleichzeitigen Einfluss von Ammoniak und Ammoniaksalzen auf ein Metalloxyd Verbindungen entstehen, in welchen die Haupteigenschaften der Bestandtheile verdeckt sind, wie z. B. die Cyansäure bei Gegenwart von Ammoniak ihre wesentlichen Eigenschaften verliert und Harnstoff bildet.

3) *Zersetzungsproducte der Amid-Chromverbindungen.*

Wenn man die Lösung einer Amid-Chromverbindung während einiger Zeit an der Luft stehen lässt, so zersetzt sie sich bald unter Einwirkung der Wasserelemente; es entwickelt sich Ammoniak, das Ammoniaksalz regenerirt sich, und es fällt ein violetter unlöslicher Körper nieder, der nicht krystallisirt ist aber kleine Körner bildet, welche durchscheinend sind und schillernden Glanz besitzen.

Die Substanz ist ein Amid von einfacher Zusammensetzung, denn es enthält nur die Elemente von Chromoxyd und Ammoniak; schon durch kochendes Wasser wird es

vollständig zersetzt und die Elemente trennen sich nach folgendem Verhältniss:

$$Cr_2O_3, NH_3, 12HO.$$

Die Säuren bilden dieses Amid nicht einfach in ein Ammoniaksalz um, sondern geben eine Ammoniakbase, welche ich Roseo-Chromoxyd nennen werde, und in welcher 1 Aeq. Chromoxyd mit 4 Ammoniak verbunden ist, deren Formel also ist:

$$Cr_2O_3, 4NH_3.$$

Diese Zersetzung der violetten unlöslichen Amid-Chromverbindung unter dem Einfluss der Säuren kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$4(Cr_2O_3, NH_3) + 12SO_3 = 3(Cr_2O_3, 3SO_3) + \underbrace{(Cr_2O_3, 4NH_3), 3SO_3}_{\text{Schwefelsaures Roseo-Chromoxyd.}}$$

Man erhält die neue Base nicht allein aus der unlöslichen violetten Amid-Chromverbindung, sondern auch sehr leicht, indem man in der Kälte concentrirte Säuren auf die löslichen Amid-Chromverbindungen wirken lässt, welche sich bilden, wenn die rosenrothen Flüssigkeiten, die durch Einwirkung des Meta-Chromoxyds auf ein Gemisch von Ammoniak und Ammoniaksalzen entstehen, durch Alkohol gefällt werden.

Die Zusammensetzung der Roseo-Chromsalze kann allgemein durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$(Cr_2O_3, 4NH_3)3A.$$

Ihre Lösung ist fast rein rosenfarben. Die salzsaure Verbindung ist dasjenige Salz, welches mit der grössten Leichtigkeit krystallisirt und ist nach meinen Analysen nach der Formel zusammengesetzt:

$$(Cr_2O_3, 4NH_3)3HCl.$$

Das Salz krystallisirt aus einer sauren Flüssigkeit in schönen regelmässigen Oktaëdern und bildet mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid krystallisirte Doppelsalze.

Es scheint als ob das Roseo-Chromoxyd, nicht die einzige basische Substanz sei, welche durch Einwirkung des Ammoniaks auf Chromoxyd entsteht.

Ich habe schon erwähnt, dass reines Wasser das salzsaure Roseo-Chromoxyd zersetzt; es bildet sich dabei ein

neues Salz, welches in schönen geraden rhombischen Prismen krystallisirt, und ein anderes Salz, das viel löslicher in Wasser als die vorigen ist. Diese Salze scheinen verschiedene Basen zu enthalten.

Ich glaube daher, dass die Reihe der Amid-Chromoxydbasen zahlreiche Glieder enthält, und dass sie der bei dem Kobalt von mir aufgefundenen entspricht. Das Kobaltsesquioxyd kann bekanntlich folgende Amidbasen bilden:

$$Co_2O_3, 4NH_3,$$
$$Co_2O_3, 5NH_3,$$
$$Co_2O_3, 6NH_3.$$

Das Roseo-Chromoxyd, $Cr_2O_3, 4NH_3$, würde das erste Glied einer Reihe von Doppelbasen sein, welche an die mit dem Kobalt erhaltenen erinnern.

Da ich dieser Arbeit einen rein experimentellen Charakter bewahren wollte, habe ich vermieden, über die Constitution der Amid-Chromverbindungen theoretische Ansichten aufzustellen, wie man sie auf die Ammoniakbasen angewendet hat.

Ich glaube übrigens, dass die über die Amid-Metallverbindungen beobachteten Thatsachen nicht zahlreich genug sind, als dass man etwas Allgemeines mit Sicherheit darüber sagen könnte.

Gleichwohl muss ich eine hierher gehörige sehr auffallende Beobachtung erwähnen, welche sich auf die Sättigungscapacität der Amid-Metallverbindungen bezieht.

Wir haben gesehen, dass sich das Roseo-Chromoxyd, $Cr_2O_3, 4NH_3$, mit 3 Aeq. Säure verbindet wie das Chromsesquioxyd, Cr_2O_3, und damit neutrale Salze bildet. Die 4 Aeq. Ammoniak, welche in das Molekül eintreten, haben auf die Sättigungscapacität der Doppelbase durchaus keinen Einfluss; sie verhält sich in Gegenwart von Säuren wie ein Sesquioxyd, das durch Verbindung von 2 Aeq. Radical mit 3 Aeq. Sauerstoff entstanden ist.

Ich hatte schon bei den Amid-Kobaltbasen eine ähnliche Thatsache aufgefunden; sie enthalten bis zu 6 Aeq. Ammoniak und sättigen doch nur 3 Aeq. Säure, wie das Kobaltsesquioxyd, welches in ihr Molekül eintritt.

Die organische Chemie hat sehr zahlreiche Beispiele von Körpern aufzuweisen, welche ebenso ihre Sättigungscapacität verlieren, wenn sie zusammengesetzte Moleküle bilden, und es scheint daher Alles eine gewisse Aehnlichkeit zu beweisen zwischen den Amid-Metallverbindungen und den organischen Körpern.

Diese Untersuchungen über die Salze des Chroms führen zu folgenden allgemeinen Schlüssen:

1) Es geht aus meiner Arbeit hervor, dass ein Metalloxyd zwei isomere Zustände annehmen und zwei Reihen von Salzen bilden kann, welche in ihren allgemeinen Eigenschaften sehr von einander abweichen in Folge des Zustandes, in welchem das Oxyd in die Verbindungen eintritt. Wenn sich diese Beobachtung, wie ich nicht zweifle, bei mehreren Metalloxyden bestätigt, so wird es künftig leicht sein, Veränderungen zu erklären, welche gewisse Salze in ihrer Farbe und in ihren chemischen Eigenschaften erleiden, wenn sie der Einwirkung der Wärme ausgesetzt werden. Die isomere Modification des Oxyds würde Ursache der Veränderungen in den Eigenschaften des Salzes sein.

2) Es ist bekannt, dass mehrere Oxyde, wie die des Platins, Quecksilbers, Iridiums, Kobalts etc., sich mit Ammoniak verbinden und Doppelbasen bilden können, welche einige Analogie mit den Alkaloiden zeigen. Bei der gleichzeitigen Einwirkung des Meta-Chromoxyds auf Ammoniak und Ammoniaksalze sehen wir aber den ersten Fall der Entstehung von Verbindungen, in welchen drei Elementarkörper ihre Fundamentaleigenschaften verloren haben.

3) Bei meinen Untersuchungen über das Kobalt habe ich Amid-Metallbasen erhalten, indem ich Ammoniak direct auf die Kobaltbase wirken liess. Die Amid-Chrombasen habe ich dagegen nach einer neuen Methode dargestellt, welche darin besteht, die zuvor in Amide verwandelten Metallverbindungen mit Säuren zusammenzubringen.

LXX.
Ueber die chlorige Säure.

Die bekannte Vorschrift Millon's zur Gewinnung der chlorigen Säure hat J. Schiel (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 317) ein wenig modificirt und darnach jene Säure in grossem Maassstabe dargestellt. Er hat beobachtet, dass die Zersetzung unter Explosion nicht bei der niedrigen Temperatur von 57° eintritt, welche Millon so ängstlich inne zu halten vorschreibt, dass man sogar die Entwickelungsflasche im siedenden Wasser stehen haben kann, wenn nur die Hälfte der Flüssigkeit noch ausserhalb des Wassers in den Hals der Flasche hineinreicht und dieser mit Lappen umwickelt ist. Wohl aber trat eine leichte Explosion in dem mit Wasser halb gefüllten Condensationsgefäss ein, als einmal in dieses aus zwei zwölfpfündigen Flaschen gleichzeitig chlorige Säure eingeleitet wurde.

Die bequemste Darstellung findet statt mit einem Gemenge von 2 Th. chlorsaurem Kali, 3 Th. Salpetersäure von 1,30 spec. Gew., 0,6—0,8 Th. Rohrzucker und 3—4 Th. Wasser; die festen Substanzen können in groben Stücken eingetragen werden und die Salpetersäure braucht nicht absolut frei von Schwefelsäure zu sein.

Wasser von 8—10° nimmt mehr als das 10fache Volum an chloriger Säure auf und bildet eine gelbrothe Flüssigkeit, die sich lange unzersetzt aufbewahren lässt und ungemein stark bleichend wirkt (beinahe 14 mal so stark als Chlor). Ihre oxydirende Kraft ist so stark, dass amorpher Phosphor fast augenblicklich gelöst wird.

Gasförmige chlorige Säure zersetzt sich im Sonnenlicht sehr schnell, im zerstreuten Licht langsam, aber leichter, wenn eine Spur Feuchtigkeit vorhanden ist.

Das bemerkenswertheste Salz der chlorigen Säure ist das Bleisalz. Es zersetzt sich im Gemenge mit Schwefel oder einem Schwefelmetall, wie Schwefelantimon und dergleichen, von selbst unter Explosion. Dieses Salz bereitet man durch Sättigen von Kalkmilch mit chloriger Säure und Vermischen der klaren Lösung mit Bleinitrat. Aus

warmer Lösung scheidet es sich in grösseren Krystallschuppen aus, die sich bei 100° unter mässiger Explosion zersetzen. Es hat die von Millon angegebene Zusammensetzung.

Durch Neutralisiren der chlorigen Säure mit Kalilauge und nachheriges Fällen mit Bleinitrat erhält man zuweilen statt des gelben Salzes ein grünlichgelbes. Dieses ist aber in seiner Zusammensetzung von dem gelben nicht verschieden, sondern besteht aus $\dot{Pb}\dddot{Cl}$.

Die vom Bleisalz abfiltrirte Mutterlauge setzt zuweilen nach einiger Zeit an der Gefässwand gelbliche nadelförmige Krystalle ab, die in Wasser schwer löslich sind, mit Schwefel gerieben verpuffen und ein Doppelsalz von Chlorblei mit chlorigsaurem Bleioxyd sind, entsprechend der Formel $2.\dot{Pb}\dddot{Cl} + PbCl$, in 100 Th.:

			Berechnet.
Blei	65,24		64,75
Chlor	21,41		22,05
Sauerstoff	13,35	(Verlust)	13,25

In der Regel jedoch bilden sich aus der Mutterlauge Krystalle, die ebenfalls ein Doppelsalz aus den beiden Verbindungen, aber reicher an Chlorblei sind. Die procentige Zusammensetzung

Blei	66,91	67,27
Chlor	20,67	21,16
Sauerstoff	12,42	12,57

führt zu der Formel $3\dot{Pb}\dddot{Cl} + 2PbCl + \frac{1}{2}\dot{Pb}$, in welcher wahrscheinlich das $\frac{1}{2}\dot{Pb}$ nur eine zufällige Verunreinigung ist.

Die Analyse der chlorigsauren Salze lässt sich leicht und sicher ausführen, wenn das Salz erst mit Essigsäure und ein paar Tropfen Salpetersäure übergossen, in gelinder Wärme eine Zeitlang digerirt und dann vorsichtig mit überschüssiger Schwefelsäure eingedampft und geglüht wird, zur Bestimmung des Chlors wird mit Kalilauge digerirt, wodurch $\dot{K}\dddot{Cl}$ und KCl entsteht, eingedampft und geglüht und darnach wie gewöhnlich mit Silbersalz gefällt.

LXXI.
Chemische Beiträge.

Von

Prof. Dr. **Vogel** jun.

(Aus Buchner's „N. Repertorium für Pharmacie". Bd. VIII, Heft 6.
Vom Verf. mitgetheilt.)

I. Ueber das Feuchtwerden des Schiesspulvers in verschiedenen Körnungen.

Man weiss, dass einer der Gründe, welche das Körnen des Schiesspulvers nothwendig machen, darin liegt, dass dadurch eine grössere Haltbarkeit des Pulvers erzielt wird, indem die Anziehungsfähigkeit des Schiesspulvers für Feuchtigkeit im gekörnten Zustande etwas geringer ist, als in Staubform. Es findet indess, wie ich mich durch mehrere Versuchsreihen überzeugt habe, auch ein sehr wesentlicher Unterschied in der Anziehungsfähigkeit des Schiesspulvers für Feuchtigkeit statt, je nachdem das Pulver gröber oder feiner gekörnt ist. Zu den folgenden Versuchen in dieser Richtung sind drei Pulversorten von verschiedener Körnung verwendet worden, und zwar:

I. Jagdpulver (feinste Körnung),
II. Musketenpulver (etwas gröbere Körnung, wie I.),
III. Kanonenpulver (gröbste Körnung).

Von jeder dieser drei Sorten wurden im lufttrockenen Zustande eine bestimmte Menge abgewogen und diese auf einem flachen Glasteller im Keller ausgebreitet. Aus der Zunahme des Gewichtes nach einiger Zeit musste sich natürlich die Wasseraufnahme in Procenten ergeben.

Nach fünf Tagen, während welcher der Versuch fortgesetzt worden war, fand keine bemerkbare Gewichtszunahme mehr statt, es schien also nach dieser Zeit die grösste Menge Feuchtigkeit, deren überhaupt eine jede Sorte fähig ist, aufgenommen worden zu sein.

Aus den folgenden Versuchszahlen ergiebt sich eine grosse Verschiedenheit der Wasseraufnahme der drei Pulversorten:

	Trocken.	Nach 5 Tagen im Keller.	d. i. Wasseraufnahme in Proc.
I. Jagdpulver (feinste Körnung)	5,713	5,781	1,0
II. Musketenpulver (etwas gröbere Körnung, wie Nr. I.)	6,963	7,055	1,3
III. Kanonenpulver (gröbste Körnung)	5,868	6,152	4,8

Man erkennt aus diesen Zahlen, dass das am gröbsten gekörnte Schiesspulver nahezu fünfmal mehr Feuchtigkeit in derselben Zeit und unter gleichen Verhältnissen aufgenommen hat, als das am feinsten gekörnte. Dieser grosse Unterschied in der Wasseraufnahme dürfte allerdings mit darin begründet sein, dass das Pulver Nr. I. und Nr. II. geglättet war, Nr. III. dagegen eine nicht glänzende, rauhe Oberfläche zeigte.

II. Zur Theorie der Glasthränen.

Die unter dem Namen Glasthränen (*Larmes bataviques*) im Handel vorkommenden Glastropfen von birnförmiger Gestalt mit einem langen, dünnen Schweife werden bekanntlich auf die Weise dargestellt, dass man eine Quantität geschmolzenen Glases von der Pfeife des Glasbläsers in kaltes Wasser tropfen lässt. Die Oberfläche des glühenden Glastropfens erstarrt nun plötzlich in Berührung mit dem kalten Wasser, während die unter derselben liegenden Theilchen erst viel später fest werden. Die erstarrte Oberfläche verhindert aber, dass die Theilchen der inneren Masse sich beim Erkalten gehörig zusammenziehen können, wodurch natürlich eine grosse Spannung entstehen muss, indem jedes einzelne kleinste Glastheilchen im Innern die äussere unbewegliche Hülle an sich zu ziehen sucht. Bricht man von dem äussersten feinen Ende des Schweifes nur die kleinste Spitze ab, so zerfällt der Glastropfen unter einer schwachen Detonation in ein

feines Pulver. Als Erklärung dieser Erscheinung nimmt man gewöhnlich an, dass durch eine geringe Verletzung der Oberfläche, also das Abbrechen der Spitze, das Hinderniss der weiteren Zusammenziehung der inneren Theile entfernt ist, und sie daher plötzlich den ihnen gebührenden Raum einnehmen, wodurch die ganze Masse zertrümmert wird, ähnlich wie ein kleiner Schnitt in ein stark aufgespanntes Zeug ein Zerreissen desselben herbeiführt.

Um die Richtigkeit dieser Annahme experimentell zu prüfen, habe ich es versucht, die äussere Hülle nicht mechanisch durch Abbrechen der Spitze, sondern auf chemischem Wege zu entfernen, was natürlich, die Richtigkeit obiger Erklärung vorausgesetzt, im Effecte ganz gleich sein müsste. Zu dem Ende wurde eine Glasthräne in concentrirte wässrige Fluorwasserstoffsäure gebracht. Nach 48 Stunden der Einwirkung fand sich der Schweif bis an den Körper der Glasthräne völlig aufgelöst, ohne dass eine Zersprengung derselben stattgefunden hatte. Letztere trat auch noch nicht ein, wenn man Fragmente der Spitze von dem zurückgebliebenen Schweife mittelst der Zange abbrach, wohl aber durch einen leichten Hammerschlag. Hieraus ergiebt sich, dass man die äussere Hülle nicht als ein schützendes Moment für die innere Schichte betrachten kann, indem man sie vollkommen entfernen kann, ohne dass ein Zerfallen des Glaskörpers eintritt.

III. Ueber chromsaures Chromoxyd.

Wenn man eine wässrige Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit Ammoniak versetzt, so scheidet sich im Lichte alsbald ein reichlicher brauner Absatz aus. Dieser ist offenbar das durch Reductionsmittel bereits mehrfach erhaltene sogenannte chromsaure Chromoxyd; indess dürfte sich diese Bildungsweise besonders zur Darstellung desselben eignen. Mit Salzsäure liefert diese Verbindung Chlor und beim Glühen wird sie zu grünem Chromoxyd. Von Interesse ist der Einfluss des Lichtes auf die Bildung dieses Productes. Nimmt man von ein und derselben Lösung zwei Proben und setzt die eine Probe den directen Sonnenstrahlen aus, während man die andere im Dunkeln

verwahrt, so sondert sich aus der ersteren rasch ein starker Niederschlag ab, während die andere Probe vollkommen hell bleibt. Dieses Verhalten gleicht demnach ganz dem bekannten Bräunen des mit doppeltchromsaurem Kali getränkten Papiers am Lichte, nur dass dieses Bräunen hier in einer Flüssigkeit stattfindet. Eine Probe, in welcher Alkohol mit einer geringen Menge Chromsäurelösung versetzt war, zeigte nach einiger Zeit ein völliges Gelatiniren, ohne dass sich ein Sediment ausschied, hatte sich aber tief braun gefärbt und hinterliess beim Eintrocknen eine spröde, glänzende, zerrissene Masse von brauner Farbe.

Dieses Verhalten einer so raschen Zersetzung am Lichte lässt sich zu einer rohen Art der Photographie mit Vortheil anwenden, indem man eine poröse Thonplatte mit einer Mischung von doppeltchromsaurem Kali und Alkohol tränkt, das Licht theilweise einwirken lässt und nachträglich im dunkeln Raume erhitzt, um den überschüssigen Alkohol zu entfernen. Da nach Verflüchtigung des Alkohols das Reductionsmittel beseitigt ist, so bleiben die auf solche Weise hergestellten Bilder nachher am Lichte unverändert.

Die angeführte Reduction des doppeltchromsauren Kalis durch Alkohol im Lichte musste sich offenbar sehr wohl zur Herstellung des noch nicht ausführlicher untersuchten sogenannten chromsauren Chromoxydes eignen, wesshalb der Versuch zunächst mit etwas grösseren Quantitäten wiederholt wurde.

Das chromsaure Chromoxyd, nach anderen Darstellungsmethoden gewonnen, lässt sich, wie bekannt, nicht wohl durch Auswaschen von dem überschüssigen doppeltchromsauren Kali, ohne zersetzt zu werden, befreien. Diess ist auch der Fall mit dem durch Alkohol dargestellten chromsauren Chromoxyd, von welchem ebenfalls das überschüssige doppeltchromsaure Kali und die übrigen Producte dieses Processes nicht wohl durch Auswaschen getrennt werden können. Es wurde daher auf einem Umwege versucht, sich über dessen Zusammensetzung Aufschluss zu verschaffen.

Da das doppeltchromsaure Kali bekanntlich bei schwacher Glühhitze, feuerbeständig ist, so versuchte ich es, den durch die Reduction erhaltenen Niederschlag mit einer wässrigen Lösung dieses Salzes auszuwaschen, wobei keine Zersetzung eintrat. Das chromsaure Chromoxyd zersetzt sich nun aber beim Glühen sehr leicht, indem sich Sauerstoffgas entwickelt und Chromoxyd zurückbleibt; desshalb konnte man aus der Gewichtsabnahme des mit doppeltchromsaurem Kali getränkten Niederschlages beim Glühen, nach dem Auflösen des dabei unzersetzt gebliebenen doppeltchromsauren Kalis, sehr wohl einen Schluss auf die Constitution des braunen Niederschlages machen. Der braune Niederschlag verlor übrigens durch das Trocknen bei 100° C. im trocknen Luftstrome seine braune Farbe nicht, gab aber beim stärkeren Erhitzen eine reichliche Menge Wasser ab, wurde alsdann schwarz, schmolz unter Sauerstoffgasentwickelung und zeigte nach dem Erkalten die grüne Farbe des Chromoxydes, zugleich aber krystallinische Structur, indem bei dieser Operation das überschüssige doppeltchromsaure Kali zum Fliessen kommen musste. Wasser nahm aus der geschmolzenen Masse leicht das doppeltchromsaure Kali auf und hinterliess grünes amorphes Chromoxyd in Pulverform. In Natronlauge löste sich das chromsaure Chromoxyd anfangs mit brauner Farbe auf, beim Sieden schied sich jedoch Chromoxyd aus dieser Lösung als grüner Niederschlag aus und die Flüssigkeit nahm die Farbe des dabei gebildeten chromsauren Alkalis an.

Um die Zusammensetzung des braunen, bei 100° C. getrockneten Niederschlages zu bestimmen, wurde derselbe in einem Glasrohre im trocknen Luftstrome geglüht und das entführte Wasser im Chlorcalciumrohre aufgefangen. Das rückständige Chromoxyd im Zersetzungsrohre behandelte ich mit Wasser, um es vom doppeltchromsauren Kali zu befreien, und glühte es nach dem Abfiltriren. Diese Bestimmung ergab folgende Werthe:

Substanz, mit doppeltchromsaurem Kali getränkt, bei 100° C. getrocknet	260
Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres	24
Chromoxyd nach dem Glühen	95

Es ergiebt sich also hieraus die Menge des Wassers, welche auf eine dem chromsauren Chromoxyd entsprechende Menge Chromoxyd erhalten wurde. Findet man nun auch noch einen Werth für die Gesammtabnahme der Verbindung beim Glühen, welche also aus dem abgegebenen Wasser + dem Sauerstoff sich zusammensetzt, so würde sich daraus die Constitution des braunen Niederschlages, abgesehen von dem doppeltchromsauren Kali, mit dem derselbe imprägnirt war, leicht ableiten lassen. Dieser Werth wurde durch Glühen einer Separatprobe über dem Bunsen'schen Brenner besonders bestimmt.

A.

Substanz bei 100° C. im trockenen Luftstrome getrocknet	419
Geglüht über dem Bunsen'schen Brenner	363
Mithin Rückstand von 100 Theilen	86,63

B.

Substanz bei 100° C. im trockenen Luftstrome getrocknet	242
Geglüht über dem Bunsen'schen Brenner	208
Mithin Rückstand von 100 Theilen	85,96
Chromoxyd	92
oder auf 260 Substanz berechnet	99

Die bei der directen Wägung des Wassers weiter oben angeführte Bestimmung der Chromoxydmenge aus dem durch Glühen zersetzten chromsauren Chromoxyd hat zugleich in dieser letztern Bestimmung B eine Wiederholung gefunden, so dass für diesen Werth der Rechnung der Mittelwerth aus diesen beiden Beobachtungen zu Grunde gelegt werden konnte, nämlich:

Chromoxyd von der Wasserbestimmung aus 260 Theilen Substanz	95
Aus der Bestimmung B berechnet aus 260 Theilen Substanz	99
im Mittel aus 260 Theilen Substanz Chromoxyd	97

Es sind nun alle Daten vorhanden, um die Zusammensetzung des braunen Niederschlages zu berechnen.

Die 260 Milligrm. Substanz hinterliessen offenbar nach den beiden Bestimmungen

A	86,63
B	85,96
im Mittel	86,3 p.C.

oder 224,5 Milligrm. Rückstand beim scharfen Glühen, d. h. sie erlitten einen Verlust von 260—224,5 = 35,5. Dieser bestand nun nach der directen Bestimmung des Wassers aus 24 Milligrm. Wasser und einem Reste, welcher der mit dem Chromoxyd zu chromsaurem Chromoxyd verbundenen Menge Sauerstoff entsprach. Derselbe betrug also 11,5. Mit dem Mittelwerthe der beiden directen Chromoxydwägungen = 97 Milligrm. waren also in Verbindung gewesen 24 Milligrm. Wasser und 11,5 Milligrm. Sauerstoff oder bezogen auf 1 Aeq. Chromoxyd:

1 Aeq. Chromoxyd = 77,4 lieferte 19,15 Wasser und 9,18 Sauerstoff.

Demnach kann nicht wohl ein Zweifel darüber sein, dass die Zusammensetzung des braunen bei 100° C. getrockneten Niederschlages durch die Formel repräsentirt wird:

$$Cr_2O_3 + O + 2\ aq. = 2(CrO_2 + aq.)$$

und man könnte ihn also gewissermaassen als ein durch 1 Aeq. Wasser hydratirtes Chromsuperoxyd betrachten, welches alsdann im wasserfreien Zustande jene durch schwaches Erhitzen des braunen Niederschlages resultirende Masse repräsentiren würde. Die Oxydationsstufe CrO_2 kommt sonach mit MnO_2, PbO_2 etc. überein. Uebrigens führt die gewöhnlich für diese Verbindung, abgesehen vom Wassergehalt, aufgestellte Formel Cr_2O_3, CrO_3 offenbar zu derselben Zusammensetzung nach der Gleichung

$$Cr_2O_3, CrO_3 = 3(CrO_2).$$

IV. Ueber das Verhalten des Steinkohlenleuchtgases zu fetten Oelen.

Das Steinkohlenleuchtgas ist bekanntlich als ein Gemisch von Elayl mit der grossen Reihe homologer Kohlenwasserstoffe nach der Formel C_nH_n zu betrachten. Es musste daher wahrscheinlich sein, dass diese dem Leucht-

gase durch fette Oele entzogen werden könnten. Ich habe einige directe Versuche angestellt, welche diese Annahme auf das Entschiedenste bestätigen. Ein sogenannter Dreikugelapparat wurde zu dem Ende mit fetten Oelen gefüllt und ein Strom von getrocknetem Steinkohlenleuchtgas einige Zeit hindurchgeleitet. Bei dem ersten Versuche war in dem Dreikugelapparate Mandelöl, in dem zweiten gewöhnliches Brennöl vorgelegt. Das Durchleiten des Gases wurde in jedem der beiden Versuche so lange fortgesetzt, bis das Gewicht des Oeles sich constant zeigte. Die Gewichtsbestimmungen sind innerhalb 10 Stunden, nach deren Verlauf sich das Oel durch das langsame Einströmen des Gases als gesättigt ergab, viermal vorgenommen worden.

A. Mandelöl.

Dreikugelapparat + Oel	12,160 Grm.
„ leer	10,103
d. i. Oel	2,507
1. Wägung.	
Dreikugelapparat + Oel	12,697
„ leer	10,103
d. i. Oel	2,594
Gewichtszunahme des Oeles in p.C.	3,4
2. Wägung.	
Dreikugelapparat + Oel	12,800
„ leer	10,103
d. i. Oel	2,697
Gewichtszunahme des Oeles in p.C.	7,5
3. Wägung.	
Dreikugelapparat + Oel	12,844
„ leer	10,103
d. i. Oel	2,741
Gewichtszunahme des Oeles in p.C.	9,3

Fernere Wägungen ergaben keine weitere Gewichtszunahme des Oeles. Das Mandelöl hatte also während dieses Versuches um 9,3 p.C. an Gewicht zugenommen.

B. Brennöl.

Dreikugelapparat + Oel		13,635
„ leer		10,103
d. i. Oel		3,532
	1. Wägung.	
Dreikugelapparat + Oel		13,850
„ leer		10,103
d. i. Oel		3,747
Gewichtszunahme des Oeles in p.C.		6,0
	2. Wägung.	
Dreikugelapparat + Oel		14,195
„ leer		10,103
d. i. Oel		4,092
Gewichtszunahme des Oeles in p.C.		15,8
	3. Wägung.	
Dreikugelapparat + Oel		14,360
„ leer		10,103
d. i. Oel		4,257
Gewichtszunahme des Oeles in p.C.		20,5

Das Brennöl hat also während dieses Versuches 20,3 p.C. am Gewicht zugenommen.

Das Leuchtgas zeigte sich nach dem Durchströmen durch das Oel in seiner Leuchtkraft nicht verändert. Dagegen war an einer grösseren Quantität mit Leuchtgas gesättigten Brennöles beim Brennen in einer Lampe eine nicht unbedeutende Erhöhung der Leuchtkraft bemerkbar.

Diese vorläufigen Versuche dürften vielleicht insofern von Interesse sein, als man darauf in grösseren Gasetablissements eine Verbesserung der fetten Oele durch eine sehr einfache Nebenoperation erzielen könnte.

Auch Wachs, Talg, Stearin, etc. in einem Glasrohre der Einwirkung des trocknen Steinkohlenleuchtgases längere Zeit ausgesetzt, nehmen eine grosse Menge Gas auf und verändern ihre feste Form dadurch in eine mehr breiartige.

V. Ueber die Anwendung des Ammoniaks zum Einmachen saurer Früchte.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass in manchen Jahrgängen die Früchte, z. B. die Kirschen, Johannisbeeren etc. wegen ihres überaus grossen Säuregehaltes eine weit bedeutendere Menge Zucker zum Einkochen erfordern, als zu ihrer Conservirung nothwendig ist, nur um den sauren Geschmack der organischen Säuren zu verdecken. Ich habe seit mehreren Jahren ein sehr einfaches Verfahren im Gebrauche, wodurch nicht nur eine bedeutende Ersparniss an Zucker erzielt, sondern auch der Wohlgeschmack der Früchte erhöht wird, es besteht darin, dass man die Pflanzensäuren durch kaustische Ammoniakflüssigkeit abstumpft. Zu dem Ende nimmt man gleich von vornherein weniger Zucker, als man bisher zu einer bestimmten Menge irgend einer sauren Frucht gewöhnlich verwendete und setzt nun unter Umrühren so viel Ammoniak hinzu, bis der saure Geschmack verschwunden ist. Hierbei gewährt die Farbenveränderung der eingekochten Früchte ein sicheres Kennzeichen für die Hinlänglichkeit des Ammoniakzusatzes. Sollte zu viel Ammoniak hinzugebracht worden sein, so kann man diesen Ueberschuss durch eine kleine Menge von Essig leicht wieder beseitigen.

Selbstverständlich lässt sich dieses Mittel nicht nur bei eigentlichen Conserven anwenden, sondern auch bei eingekochten Früchten, welche unmittelbar nach dem Kochen genossen werden. Namentlich bei Pflaumen und Stachelbeeren stellt sich durch den Zusatz von Ammoniak ein grosser Vortheil in der Ersparniss des Zuckers heraus.

LXXII.
Ueber das Verhalten von Jod zu Anisöl.

Von

H. Aelsmann und **K. Kraut**.

Durch Eintröpfeln von Anis- oder Fenchelöl in eine mit Jod und Jodkalium gesättigte Lösung erhielten Will und Rhodius*) ein weisses, nicht krystallinisches, sehr lockeres Pulver, dem sie nach ihren Analysen die Formel $C_{30}H_{18}O_4$ gaben, welches aber von Gerhardt**) für Anisoin angesprochen wurde. Da die Beschreibung, welche Will. und Rhodius von ihrer Substanz gaben, durchaus mit der des Anisoins übereinkommt, so bedurfte es nur des Nachweises, dass der Körper in der That die Zusammensetzung des Anisoins besitzt, um die Richtigkeit von Gerhardt's Vermuthung zweifellos zu machen.

Als wir nach Will und Rhodius Anisöl unter starkem Umrühren in mit Jod gesättigte concentrirte Jodkaliumlösung eintröpfelten, erstarrte unter merklicher Wärmeentwickelung jeder Tropfen zur harten schwarzen Masse, die sich nach dem Abwaschen der Jodlösung leicht zu Pulver zerreiben liess. War der so erhaltene Körper ein Oxydationsproduct, so musste die Jodlösung Jodwasserstoffsäure enthalten, nach der von Will vermutheten Formel:

$$3C_{20}H_{12}O_2 + 2J + 2HO = 2C_{30}H_{18}O_4 + 2HJ.$$

Wir konnten jedoch in der Jodlösung, welche zur Umwandlung grosser Mengen von Anisöl gedient hatte, nach dem Fortnehmen des Jods durch metallisches Kupfer keine Spur von Säure nachweisen.

Das schwarze Product wurde in Aether gelöst, aus dieser Lösung durch Weingeist gefällt und damit ausgewaschen. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operationen war es leicht völlig weiss, jedoch sehr schwierig

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXV, 230.

**) Traité 3. 355.

frei von Asche zu erhalten. Es besass die bekannten Eigenschaften des Anisoins und schmolz zwischen 140 und 145°.

1) 0,199 Substanz gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt 0,5885 Kohlensäure und 0,144 Wasser.

2) 0,273 Substanz gaben 0,808 Kohlensäure und 0,1985 Wasser.

			Gefunden.	
20C	120	81,08	80,65	80,74
12H	12	8,10	8,04	8,13
2O	16	10,82	11,31	11,13
$C_{20}H_{12}O_2$	148	100,00	100,00	100,00

Will und Rhodius fanden im Mittel 77,7 p.C. Kohlen- und 8,4 Wasserstoff, ähnliche Zahlen erhielten wir bei Analyse des nicht vollständig reinen Anisoins. Die gleichfalls von Will und Rhodius untersuchte Chlorverbindung, erhalten durch Einwirken von trocknem Chlorgas auf den Körper bei 100° scheint dem Chlorgehalt nach zu urtheilen Bichloranisoin zu sein:

$C_{20}H_{10}Cl_2O_2$ erfordert 32,72 p.C. Chlor.

Will und Rhodius fanden 31,9 bis 32,7 p.C.

Schliesslich mag hier noch angeführt werden, dass beim Einwirken von Chlorbenzoyl auf Anisöl ebenfalls Anisoin entsteht, und dass durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Anisöl eine bei hoher Temperatur siedende Flüssigkeit erhalten wird, welche $C_{20}H_{12}Cl_2$ zu sein scheint.

Hannover, Mitte Juli 1859.

LXXIII.

Verbindungen des Valerals mit Säuren.

Dieselbe Ansicht, welche früher Geuther veranlasste, die directen Verbindungen des Aldehyds mit Säuren zu gewinnen und zu sehen, ob sie nicht identisch mit Würtz's Glykolätherverbindungen seien, hat auch

Dr. F. Guthrie und H. Kolbe (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 296) zu Experimenten mit dem Valeral veranlasst. Und das Resultat ist dasselbe wie bei denen Geuther's: es giebt solche Salze des zweisäurigen Amylaldehyds, aber sie sind, obwohl isomer, doch verschieden von den entsprechenden Propylglykolätherverbindungen; demnach sind überhaupt die Glykoläther, die als zweisäurige Oxyde in jenen Verbindungen enthalten sind, verschieden von den mit ihnen isomeren Aldehyden, welche ebenfalls zweisäurige Basen sind.

Das Valeral wurde aus 400 Grm. Fuselöl dargestellt, welches man in ein Gemisch von 500 Grm. zweifach-chromsaurem Kali, 650 Grm. Schwefelsäure und 10 Pfund Wasser bei 90° C. allmählich eintrug. Zuletzt wurde so lange gekocht, als noch Oeltropfen übergingen. Das Destillat schüttelte man mit Natronlauge und das abgehobene Oel vermischte man mit concentrirter Lösung von saurem schwefligsauren Natron. Die Krystallmasse, die daraus sich abschied, wurde mit verdünnter Schwefelsäure destillirt und das übergegangene Valeral mit Soda und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium entwässert und dann rectificirt.

Als 1 Atom Valeral mit 2 Atomen wasserfreier Essigsäure oder auch mit Eisessig mehrere Stunden auf 200° erhitzt war, hatte sich ein homogenes Oel gebildet, aus welchem fractionirend bei 195° *zweifach-essigsaures Valeral* als farblose ätherartige Flüssigkeit von 0,963 spec. Gew., angenehm ätherischem Geruch und neutraler Reaction, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser gewonnen wurde. Die Zusammensetzung ergab sich zu $C_{10}H_{10}O_2, 2 . C_4H_3O_3$, in 100 Th.

		Berechnet.
C	58,1	57,4
H	9,1	8,5

Die Zersetzung dieser Verbindung mit gepulvertem Aetzkali lieferte essigsaures Kali und reines Valeral.

Zweifach-benzoësaures Valeral entsteht auf ähnliche Weise. Nach der Destillation ist es ein weisser, geruch- und geschmackloser, in Wasser unlöslicher krystallinischer

Körper, der bei 111° C. schmilzt, bei 264° siedet, aus $C_{10}H_{10}O_2, 2.C_{14}H_5O_3$ besteht und durch Kali in Valeral und benzoësaures Kali zerlegt wird.

LXXIV.
Ueber Dinitrochlorphenylsäure und Amidonitrochlorphenylsäure.

Wenn nach P. Griess (Ann. der Chem. u. Pharm. CIX, 286) ein mässiger Chlorstrom lange Zeit durch Phenylsäure geleitet wird, und man behandelt das Product der Einwirkung mit gewöhnlicher Salpetersäure, so erhält man eine rothe ölige Substanz, die grösstentheils aus Dinitrochlorphenylsäure besteht.

Das mit Wasser gewaschene rothe Oel gesteht bei Zusatz von Ammoniak zu einem Krystallbrei, der aus heissem Wasser umkrystallisirt reines Ammoniaksalz giebt und dieses mit verdünnter Salpetersäure zersetzt liefert reine

Dinitrochlorphenylsäure. Sie krystallisirt wasserfrei in schönen gelben Blättchen, ist wenig in heissem Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 103° C. und sublimirt unverändert. Ihr Dampf reizt heftig zu Husten, sie schmeckt intensiv bitter und färbt die Haut gelb. Ihre Zusammensetzungung ist $\dot{H}C_{12}\left.\begin{matrix}H_2\\Cl\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}O$.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in gelben glänzenden dichroitischen Nadeln, $\dot{N}H_4C_{12}\left.\begin{matrix}H_2\\Cl\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}O$, die bei 100° zu sublimiren anfangen.

Das *Barytsalz* scheidet sich in zarten gelben Nadeln aus, $\dot{B}aC_{12}\left.\begin{matrix}H_2\\Cl\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}O+\dot{H}$, die über Schwefelsäure roth wer-

den und noch 1 Atom Krystallwasser enthalten, welches bei 110° C. weggeht.

Das *Silbersalz*, durch doppelte Zersetzung des Ammoniaksalzes erhalten, scheidet sich aus heissem Wasser in carmoisinrothen Blättern aus, die wasserfrei und in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Das Kalisalz bildet glänzende orangegelbe Nadeln.

Ein Kupfersalz, durch Lösen von frisch gefälltem Kupferoxyd in der Säure bereitet, krystallisirt in zeisiggelben, leicht löslichen Nadeln.

Amidonitrochlorphenylsäure entsteht durch Erwärmen der Dinitrochlorphenylsäure oder ihres Ammoniaksalzes mit Schwefelammonium. Die blutrothe vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Essigsäure übersättigt und die ausgeschiedene Säure durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten. Sie bildet auf diese Art messinggelbe, seideglänzende feine Nadeln, die bei 100° C. unter Verlust von 1 Atom Wasser scharlachroth werden und dann aus $C_{12}\left.\begin{matrix} H_2 \\ Cl \\ (NO_4) \\ (NH_2) \end{matrix}\right\} O$ bestehen. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Ihr Schmelzpunkt ist ungefähr 160°, ihr Erstarrungspunkt 140°. Schwefelsäure und Salzsäure lösen sie, concentrirte Salpetersäure zersetzt sie.

Das *Ammoniaksalz*, $NH_4C_{12}\left.\begin{matrix} H_2 \\ Cl \\ NO_4 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} O$ bildet gelbrothe Krystalle und die blutrothe wässrige Lösung kann nicht ohne Ammoniakverlust verdampft werden. Dasselbe geschieht mit trocknem Salz im Vacuo.

Das *Bleisalz* ist schwer löslich und rothbraun, das *Barytsalz* braunroth gefärbt, leicht löslich und krystallisirbar. In Kupfersalzen entsteht ein gelblichgrüner, in Quecksilberchlorid ein gelber, in Silbernitrat ein braunrother Niederschlag.

Wird die alkoholische Lösung der Amidonitrochlorphenylsäure mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht

Diazonitrochlorphenylsäure, über welche der Verf. Weiteres mittheilen wird. Die Reaction hierbei ist folgende

$$\dot{H}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\\NO_4\\NH_2\end{matrix}\right\}O \text{ und } \dddot{N} = \dot{H}C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\Cl\\NO_4\\N_2\end{matrix}\right\}O.$$

LXXV.
Ueber Chlorpikrin.

Die schon anderwärts aufgestellte Vermuthung, dass das Chlorpikrin zu der Methylreihe gehöre, veranlasste Dr. L. Geisse (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 282) zu einigen Versuchen, deren Resultat die Umwandlung desselben in Methylamin war. Ursprünglich erwartete der Verf. durch reducirende Einwirkung nur Trichlormethylamin, $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$, zu erhalten, analog der Zersetzung anderer Nitroverbindungen, aber die reducirende Substanz eliminirte auch das Chlor und setzte an dessen Stelle Wasserstoff.

Wenn Chlorpikrin mit Eisenfeile und Essigsäure in Berührung ist, so findet anfangs sehr heftige Einwirkung statt, nachher muss man dieselbe durch gelinde Wärme unterstützen. Wenn der Geruch des Chlorpikrins verschwunden und die Masse mit Natronlauge destillirt wird, so destillirt Methylamin über. Die Identität des alkalischen Destillats mit dieser Base wurde durch Darstellung des Platindoppelsalzes $C_2H_5NHCl + PtCl_2$ und dessen Analyse festgestellt. — Auf gleiche Art wirkt Eisenvitriol und Kalilauge ein, und nie entsteht dabei Ammoniak. Die Reaction ist also folgende: $C_2Cl_3NO_4$ und $12H = C_2H_5N, 3HCl$ und $4\dot{H}$.

Ferner hat der Verf. versucht mit Hülfe des schwefligsauren Ammoniaks eine analoge Verbindung zu erhalten, wie sie aus Nitronaphthalin von Hilkenkamp dargestellt

wurde (s. dies. Journ. LXVI, 344), also $\dot{H}$, $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3\\H\end{matrix}\right\}NS_2O_5$. Ob dieses gelungen, lässt sich nicht sagen, da die Analyse des entscheidenden Salzes nicht ausgeführt ist. In eine alkoholische Kalilösung, die etwas Chlorpikrin gelöst enthielt, wurde schweflige Säure eingeleitet, bis die Flüssigkeit eben blutroth geworden war. Sie wurde vom schwefligsauren Kali und Chlorkalium abfiltrirt, im Vacuum abgedampft und erstarrte zuletzt zu einer röthlich braunen Krystallmasse, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rein, aber nicht ganz trocken gewonnen wurde. Die Verbindung enthielt Kali, Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff. Ihre alkoholische Lösung, mit concentrirter Kupfervitriollösung vermischt gab im Filtrat das Kupfersalz der Säure, welches durch Abdampfen im luftleeren Raum und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rein d. h. frei von Schwefelsäure und Kali erhalten wurde. Dieses Salz krystallisirt in grünlichen Tafeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind und weder in Lösung noch trocken ein Erhitzen auf 80^0 vertragen. Die Analyse ist noch anzustellen.

LXXVI.

Notizen.

1) *Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs*

wenn er in äusserst geringen Mengen in Gasgemischen enthalten ist, gelingt nach Em. Monier (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVII.* (*No.* 25.) *p.* 998) durch Anwendung von übermangansaurem Kali, welches den Schwefelwasserstoff in jeder Quantität sehr leicht absorbirt.

Wenn man durch eine Reihe Varrentrapp-Will'scher Apparate, welche mit verdünnter Kalilösung gefüllt sind, ein Gasgemenge gehen lässt, das nur $\frac{1}{2}$ Millionstel Schwefelwasserstoff enthält, so wird dieser vollständig ab-

sorbirt unter Bildung von Schwefelkalium, dessen Menge durch titrirte Chamäleonlösung bestimmt werden kann. Die Quantität des Schwefelkaliums, welche sich bei den Versuchen des Verf. bildete war im Allgemeinen sehr gering (einige Milligrammen); um sie bestimmen zu können, wendet der Verf. eine sehr verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali an, deren Titer er zuvor mit einer Oxalsäurelösung bestimmt, welche im Liter 5 Grm. Säure enthält, und von welcher er jedesmal 10 C.C. zur Titerstellung anwendet.

Oft enthält das zu untersuchende Gas (z. B. aus ungesunden Sümpfen oder verdorbene Luft aus Krankenhäusern stammend) Staub und flüchtige organische Substanzen, welche auf das Chamäleon einwirken, man beseitigt diese, indem man das Gas vor dem Eintreten in die Kalilauge durch U förmige Röhren gehen lässt, die mit angesäuertem Wasser angefeuchtetes Glaspulver enthalten*). Das zum Versuch verbrauchte Gas wird durch Anwendung eines Aspirators genau gemessen.

Auch schweflige Säure kann auf dieselbe Weise in einem Gasgemenge bestimmt werden. Wenn man ebenso verfährt, wie beim Schwefelwasserstoff, so bildet sich schwefligsaures Natron, das in saurer oder neutraler Lösung mit Chamäleon titrirt wird; es absorbirt nach Péan de Saint-Gilles genau 1 Aeq. Sauerstoff. Will man diese Methode zur Bestimmung der schwefligen Säure im Leuchtgas anwenden, so ist es nöthig, wenigstens 10 Liter des Gases durch die alkalische Lösung gehen zu lassen.

Verdorbene Luft enthält oft, ausser Schwefelwasserstoff, solche flüchtige Substanzen, welche man Miasmen nennt; ihre Gegenwart kann sehr leicht nachgewiesen werden, wenn man die Luft durch dieselben Apparate gehen lässt, welche aber in diesem Falle verdünnte Schwefelsäure enthalten, worin sich die Miasmen ebenso lösen, wie der Schwefelwasserstoff; dieser wird durch Kochen der Säure ausgetrieben, worauf man nun durch Chamäleon die

*) Man kann mit Chamäleon die Gegenwart von 1 C.C. Schwefelwasserstoff in 1 Liter Wasser nachweisen.

gelösten organischen Substanzen nachweisen und aus dem entfärbten Volumen ungefähr einen Schluss auf die in der untersuchten Luft vorhandenen flüchtigen oder festen Substanzen ziehen kann.

---

2) *Analyse eines Meteorsteins.*

Den von Chancel und Moitessier (*Compt. rend.* 1859. *t. XLVIII. No.* 5) analysirten Meteorstein, welcher am 9. Dcbr. 1858 bei Montrejean (Departem. Haute Garonne) niederfiel, hat auch E. P. Harris einer Analyse unterworfen (Ann. der Chem. u. Pharm. CX, 181). Die Grundmasse des Meteoriten war hellgrau und nicht besonders hart, eingebettet waren viele kleine auslösbare Kugeln, kleine Blättchen metallischen Eisens und viele kleine hellbraune Flecken. Die Rinde war matt schwarz und dünn.

Die durch den Magnet ausgezogenen Antheile betrugen 8,41 p.C. und sie bestanden in 100 Th. aus:

Fe	84,71
Ni	12,11
Co	0,72
Mn	0,50
S	2,14
P	Spur

Durch Aufschliessen mit kohlensaurem Natron, resp. Flusssäure ergab sich die Zusammensetzung des nicht magnetischen Antheils in 100 Th. zu:

$\dddot{\mathrm{Si}}$	42,00
$\dot{\mathrm{Mg}}$	27,39
$\dot{\mathrm{Fe}}$	19,65
$\dddot{\overline{\mathrm{Al}}}$	2,46
$\dot{\mathrm{Mn}}$	0,33
$\dddot{\overline{\mathrm{Cr}}}$	0,83
$\dot{\mathrm{Na}}$	1,23
$\dot{\mathrm{K}}$	0,20
Fe	2,74
S	2,09
CuSn	0,26
	99,18

Salzsäure zerlegte den Stein in 41,30 p.C. unzersetzbare, 52,74 zersetzbare Silicate, 1,13 Chromeisenstein und 4,83 Magnetkies.

Das zersetzbare Silicat bestand in 100 Theilen aus:

$\dddot{Si}$	38,25	
$\dot{Mg}$	32,48	$= \dot{R}_3\dddot{Si}$
$\dot{Fe}$	28,90	
$\dot{Mn}$	0,37	

wies sich demnach als Olivin aus.

Das nicht zersetzbare Silicat enthielt in 100 Th.:

$\dddot{Si}$	52,90	
$\dot{Fe}$	10,00	
$\dot{Mg}$	24,82	wahrscheinlich ein Gemenge
$\dddot{\bar{Al}}$	5,96	von 20,12 Labrador mit 77,33
$\dot{Na}$	2,98	Augit.
$\dot{K}$	0,48	
$\dot{Mn}$	0,31	
	97,45	

Die Gesammt-Zusammensetzung des Steins ist höchst wahrscheinlich folgende:

Eisen, nickel- und kobalthaltig	8,00
Magnetkies	4,83
Chromeisenstein	1,03
Olivin	48,31
Labrador	7,79
Augit	30,04
	100,00

---

3) *Directe Darstellung des Stickstoffsiliciums.*

Wie Bor und Titan, so nimmt auch das Silicium in hoher Temperatur den Stickstoff der Luft auf. Wöhler und Deville (Ann. d. Chem. u. Pham. CX, 248) glühten krystallisirtes Silicium in einem kleinen hessischen Tiegel, der in einem grösseren stand, der Zwischenraum zwischen beiden war mit frisch geglühter Kohle gefüllt, der Deckel lutirt. Nach dem Erkalten war das Silicium grösstentheils in eine lockere bläuliche Masse umgewandelt, auf welcher eine faserige, dem Bergkork ähnliche weisse Substanz lag, überdeckt von vielen tombackbraunen Krystallen unbe-

kannter Zusammensetzung. Die weisse Masse war das Stickstoffsilicium, welches durch Glühen in Chlorgas reiner erhalten wurde. Es entwickelte beim Schmelzen mit Kalihydrat so viel Ammoniak, dass daraus Salmiak gewonnen wurde. Durch Glühen in einem mit Wasser beladenen Kohlensäurestrom verwandelt es sich in kohlensaures Ammoniak und amorphe Kieselsäure.

Im feuchten Chlorstrom gab das krystallisirte Silicium Pseudomorphosen von Kieselsäure.

---

4) *Guayacanit, ein neues Mineral.*

Mit diesem Namen belegt Fred. Field ein neues Mineral von der Cordillere Chilis aus den grossen Kupferschmelzwerken von Guayacana (Sillim. Amer. Journ. XXVII. No. 79. p. 52).

Dasselbe hat ein spec. Gew. = 4,39. Härte 3,5—4.

Es besteht in 100 Th. aus:

Kupfer	48,50
Schwefel	31,82
Arsenik	19,14
Eisen, Silber	Spur
	99,46

entsprechend der Formel $\acute{\bar{C}}u_3\overset{\prime\prime\prime}{A}s$.

Es gleicht dem Tennantit, in welchem alles Eisen durch Arsenik verdrängt sein würde.

---

5) *Galle des Känguruh.*

Die dickflüssige, neutrale, rothgelbe Galle eines weiblichen Känguruh enthielt nach J. Schlossberger (Ann. der Chem. u. Pharm. CX, 244) nebst Epithelien rundliche Krystallconglomerate vom Ansehen des Leucins. Diese waren gelb, lösten sich in Ammoniak und in Salpetersäure mit Gallenpigmentreaction.

Die durch Alkohol vom Schleim befreite filtrirte Galle gab mit rother Salpetersäure und Zucker die bekannten Gallenreactionen in ausgezeichnetem Grade.

Die Analyse ergab

Wasser	85,87		
Feste Stoffe	14,13	Schleim und Farbstoff	4,34
		Cholesterin und Fett	1,09
		Gallensaure Salze	7,59
		Verlust	1,11
			14,13

Die bei 120° getrockneten gallensauren Salze, mit salpetersaurem und kohlensaurem Baryt verpufft, gaben 2,47 p.C. Schwefel und daraus folgt, dass die Galle des Känguruh sehr arm an Taurocholsäure ist.

---

6) *Darstellung der Unterchlorsäure.*

Nach Calvert und Davies (*Quart. Journ. Chem. Soc. XI*, 193) lässt sich die Unterchlorsäure, $\overset{....}{Cl}$, erhalten, wenn man ein inniges Gemenge von 1 Aeq. chlorsaurem Kali und 9 Aeq. krystallisirter Oxalsäure bei 70° erhält. Es entwickelt sich ein gelbes Gas, welches ein Gemisch von Kohlensäure und Unterchlorsäure ist. Durch stärkere Wärme zerlegt sich die Oxydationsstufe des Chlor in ihre Bestandtheile. Anfeuchten des Gemenges der beiden Substanzen vermindert die Ausbeute an der Säure. Von dem angewandten chlorsauren Kali bleibt $\frac{1}{6}$ als Chlorkalium im Rückstand.

Die Analyse des in Wasser aufgefangenen Gases wurde durch schweflige Säure bewerkstelligt, indem man die Menge Salzsäure und Schwefelsäure ermittelte, welche hierbei entstanden. Es ergaben sich auf je 1 Aeq. HCl 5 Aeq. $\overset{...}{S}$ und daraus berechnet sich die Zusammensetzung ClO_4, denn $\overset{....}{Cl}, \dot{H}$ und $5\ddot{S} = HCl$ und $5\overset{...}{S}$.

---

7) *Leichte Einäscherung organischer Substanzen.*

Die vollständige Einäscherung mancher organischer Substanzen, namentlich solcher, die schmelzbare Phosphate

enthalten, geht nach Dr. **Graeger** (Ann. der Chem. u. Pharm. CXI, 124) sehr leicht und schnell von statten, wenn man der zuvor oberflächlich verkohlten Substanz 10—20 p.C. frisch geglühtes Eisenoxyd auf das Innigste beimengt. Wenn man aus oxalsaurem Eisenoxydul dargestelltes Eisenoxyd dazu verwendet, so löst sich nach vollendeter Operation dasselbe stets völlig in concentrirter Salzsäure auf. Bei Aschen, die an sich wenig Eisenoxyd enthalten, ist die Bestimmung desselben in einer besonderen Probe räthlich, sonst scheint die grössere Menge Oxyd nicht störend zu sein.

Es braucht das in einem Platintiegel befindliche Gemenge nur ein wenig erhitzt zu werden, um sogleich die Verbrennung einzuleiten, welche alsdann ohne untergestellte Lampe von selbst bis fast zu Ende sich fortsetzt. Die Oxydation geht sehr ruhig von statten und am Schluss der Verbrennung ist keine Spur Eisenoxydul mehr vorhanden, sondern alles Eisenoxyd als solches.

---

8) *Eine magnetische Oxydationsstufe des Chroms.*

Wenn man Chromacichlorid durch ein mässig glühendes Glasrohr, dessen Temperatur jedoch über 300° sein muss, in Dampfform leitet, so bildet sich nach **Wöhler** (Ann. der Chem. u. Pharm. CXI, 117) eine unkrystallinische inwendig matte, auf der Glasseite glänzende Oxydschicht, die sich leicht ablöst und zerrieben ein schwarzes in dünnen Lagen mit brauner Farbe durchsichtiges Pulver giebt. Dieselbe wird stark vom Magnet gezogen und ist selbst schwach polar; sie wird beim Glühen an der Luft grün und unmagnetisch.

Die voraussichtliche Annahme, dass das Oxyd analog dem Magneteisenstein aus Oxyduloxyd, $\dot{\mathrm{Cr}}\dddot{\overline{\mathrm{Cr}}}$, bestehen würde, bestätigte die Analyse zwar nicht, indessen führten die Zahlen des Sauerstoffverlustes (3,5 p.C.) beim Glühen in Wasserstoffgas darauf, dass jenes Oxyduloxyd wenigstens den wesentlichen Bestandtheil der magnetischen Ver-

bindung ausmache und für das vorliegende Präparat durfte man annehmen, dass es ein Gemenge von gleichen Atomen derselben und des braunen chromsauren Chromoxyds sei $\dot{\mathrm{Cr}}\dddot{\mathrm{\overline{C}r}} + \dddot{\mathrm{\overline{C}r}}\dddot{\mathrm{Cr}}$. Schwerlich kann man das Präparat als eine Verbindung beider ansehen, und es ist wohl nur Zufall, dass gerade in einfachen stöchiometrischen Verhältnissen sich beide vorfinden, denn die Temperatur in der Röhre während der Darstellung ist an verschiedenen Stellen nicht gleich und darnach wird das Product auch ungleich ausfallen.

Das metallische Chrom, sowohl im Gebläsefeuer als auch vermittelst des elektrischen Stroms dargestellt, ist durchaus nicht magnetisch.

---

9) *Verhalten des Quecksilberchlorids zu ameisensauren Alkalien.*

Die von v. Bonsdorf vorgeschlagene Methode zur Trennung des Quecksilberoxyds vom Kupferoxyd mittelst Ameisensäure giebt nach H. Rose (Pogg. Ann. CVI, 500) nur bei grosser Vorsicht ein genaues Resultat und sie ist zu verwerfen, wenn in der Lösung gleichzeitig Chlorverbindungen anwesend sind. Denn dann verbinden sich diese mit dem Sublimat und dieses verliert seine Reductionsfähigkeit durch die Ameisensäure. Ist viel freie Chlorwasserstoffsäure vorhanden, so wird selbst im Sieden kein Quecksilberchlorür gefällt, bei Anwesenheit von wenig Säure tritt nur partielle Fällung ein. Dasselbe gilt von den Chloralkalien und es nutzt daher nichts, wenn man freie Salzsäure durch ein Alkali absättigt in der Meinung, dann die Reduction vollständig bewirken zu können.

Selbst Zusatz von Essigsäure verhindert die Reduction des Quecksilberchlorids durch ameisensaures Alkali theilweise.

---

10) *Einfache Methode zur Bestimmung des spec. Gew. von Mineralien.*

Für solche Fälle, in denen das spec. Gew. eines Minerals zu bestimmen von Wichtigkeit ist, ohne dass man im Besitz der dazu erforderlichen genaueren Instrumente, namentlich der Waage, ist, hat A. Gadolin (Pogg. Ann. CVI, 213) ein einfaches Verfahren in Vorschlag gebracht.

Man verfertigt einen zweiarmigen Hebel, etwas länger als ein gewöhnlicher Bleistift ist, nach den Principien eines empfindlichen Waagebalkens (im Original finden sich einige Abbildungen solcher Hebel) und theilt denselben nach Millimetern ab. Auf den obern Rand des Balkens, der desshalb eine gerade Linie bilden muss, werden feine Fäden von Seide oder Haare gehängt, welche unten in einer Schlinge das Mineral tragen. Der Balken ist an einem Pferdehaar aufgehängt, welches durch eine Oeffnung des Balkens geht und eine Oese bildet, durch die man zwei Finger stecken und so den Balken tragen kann. Auf diese Weise erreicht man ein leichteres Schwingen des Balkens, da die Oese nicht an den Kanten der Oeffnung sich reibt. Die horizontale Stellung des Balkens wird an irgend einer horizontalen Linie abvisirt. Ausser diesem Instrument braucht man nur noch ein Gefäss mit Wasser. Das Verfahren ist folgendes:

An der einen Seite des Balkens wird ein Mineral von bekanntem spec. Gew. aufgehangen und an der andern Seite das zu untersuchende, indem man eines derselben an seinem Faden so weit verschiebt, bis das Gleichgewicht hergestellt ist. Dann senkt man beide in ein Gefäss mit Wasser und verschiebt das eine Mineral so lange bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist, sofern überhaupt eine Störung eingetreten war. Dasjenige Mineral, welches zu verschieben ist, hängt man zweckmässiger an einem Haar auf, während das andere an einem Seidenfaden hängen kann.

Aus dem anfänglichen Abstande des Minerals vor der Wägung im Wasser und aus dem nachherigen Abstand

nach der Verschiebung lässt sich das spec. Gew. berechnen. Wenn nämlich P und P' die absoluten Gewichte der beiden Mineralien in der Luft und S und S' deren entsprechende spec. Gew. bedeuten, ferner p und p' die Abstände der Fäden vom Aufhängepunkt beim Gleichgewicht in der Luft und δ die Länge der Verschiebung im Wasser, so dass die Hebelarme beim Gleichgewicht im Wasser die Längen $p+\delta$ und p' haben, dann ergiebt sich für das Gleichgewicht.

in der Luft $Pp = P'p'$.

im Wasser $\left(P - \frac{P}{S}\right)(p+\delta) = \left(P' - \frac{P'}{S'}\right)p'$.

Und wenn die letztere Gleichung durch die erstere dividirt wird, so ergiebt sich

$$\left(1 - \frac{1}{S}\right)\left(1 + \frac{\delta}{p}\right) = \left(1 - \frac{1}{S'}\right)$$

und daraus folgt

$$S = \frac{S'\left(1 + \frac{\delta}{p}\right)}{1 + S'\frac{\delta}{p}} = \frac{S'(p+\delta)}{p + S'\delta}$$

und

$$S' = \frac{S}{1 - \frac{\delta}{p}(S-1)}.$$

---

11) *Neue Entfuselungsmethode.*

Die Entfernung des Fuselöls gelingt nach Breton (Chem. Gaz. 1859. No. 396. p. 160) durch Behandlung des Weingeist mit Olivenöl, wovon man nur wenige Tropfen anwendet und tüchtig damit durchschüttelt. Grosse Mengen Weingeist können indessen auf diese Art nicht entfuselt werden.

Wenn durch wollene Tücher (mit Olivenöl durchtränkt) Weingeist filtrirt wird, so verliert er zwar sein Fuselöl, aber die Tücher werden bald unbrauchbar und können nicht nach Entfernung des Fuselöls mittelst überhitzten

Wasserdampfes aus ihnen wieder gebraucht werden. Dagegen lassen sich die wollenen Tücher vortheilhaft durch Bimstein ersetzen.

---

12) *Analyse des Wassers aus dem todten Meer, der Quelle des Elisa und einer Ackererde bei Jerusalem.*

Dr. F. A. Genth (Ann. der Chem. u. Pharm. CX, 240) hat einige durch Reisende in Palästina gesammelte Gegenstände analysirt.

1) Wasser aus dem todten Meer, von Osborn 1857 gesammelt. Spec. Gew. 1,1823. In 100 Th. war:

KCl	1,0087	
NaCl	7,5839	
CaCl	2,8988	
MgCl	10,1636	
MgBr	0,5341	
$\dot{C}a\dddot{S}$	0,0901	
$\dot{C}a\ddot{C}$	0,0042	
$\dddot{F}e\dot{H}$	0,0087	suspendirt
Thon	0,0113	suspendirt
Organ. stickstoffh. Substanz	0,0052	
	22,3086	

2) Wasser von der Quelle des Elisa bei Jericho, gesammelt von Dr. Lyman Coleman. Temperatur der Quelle 21° C., spec. Gew. = 1,00845 bei 30° C.

In 1000 Th. waren:

$\dot{C}a\dddot{S}$	1,545
$\dot{M}g\dddot{S}$	1,660
$\dot{N}a\dddot{S}$	0,919
$\dot{K}\dddot{S}$	0,281
NaCl	3,940
	8,345

Spuren von bituminösen Substanzen, Kieselsäure und Kohlensäure.

3) Nie bebaute Ackererde aus der Nachbarschaft von *Jerusalem*, gesammelt durch Prof. Roth.



In 100 Th. waren:

Wasser	10,699
Organische Substanz	4,953
$\dddot{\bar{\text{Fe}}}$	10,463
$\dddot{\bar{\text{Al}}}$	13,425
$\dot{\text{Mg}}$	0,844
$\dot{\text{Ca}}$	5,280
$\dot{\text{Na}}$	0,179
$\dot{\text{K}}$	0,701
$\dddot{\text{Si}}$ löslich	5,987
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\text{P}}}$	0,133
$\dddot{\text{S}}$	0,087
$\ddot{\text{C}}$	2,487
NaCl	0,054
Unlösl. Sand u. Thon	44,570
	99,862

---

13) *Die Doppelsalze des salpetersauren Silberoxyds mit Jod-, Brom- und Chlor-Silber.*

Da die früher von Stamm und Tobler analysirte Verbindung $\text{AgJ} + 2\dot{\text{Ag}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{N}}$ (s. dies. Journ. LXVII, 189) von Kremer (das. LXXI, 54) nicht wieder erhalten werden konnte, so hat H. Risse diesen Gegenstand noch einmal untersucht (Ann. der Chem. u. Pharm. CXI, 39).

Man erhält die Verbindung $\text{AgJ} + 2\dot{\text{Ag}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{N}}$ sowohl durch Kochen einer concentrirten Lösung salpetersauren Silberoxyds mit Jodsilber, als auch durch Behandlung eines zusammengeschmolzenen Gemisches von 1 Aeq. $\dot{\text{Ag}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{N}}$ und ½ Aeq. AgJ mit wenig heissem Wasser. In beiden Fällen sammelt sich am Boden des Kochgefässes eine gelbe ölartige Schicht an, von welcher man die klare Lösung abgiesst. Aus dieser scheiden sich beim Erkalten schöne seidenglänzende farblose Krystalle aus, die sich rasch am Licht schwärzen und durch viel Wasser und Alkohol zersetzt werden, in wenig siedendem Wasser sich lösen. Sie schmelzen bei 105° und erstarren bei 98° und haben die angegebene Zusammensetzung.

Durch fortgesetztes Auskochen mit Silbernitratlösung lässt sich aus dem gelben ölartigen Bodensatz noch viel Jodsilber ausziehen, bis die beinahe farblose Masse die Zusammensetzung des vorerwähnten Doppelsalzes hat, worauf sie sich in wenig siedendem Wasser löst.

Die von Kremer und Schnauss dargestellte Verbindung $\mathrm{AgJ} + \dot{\mathrm{A}}\mathrm{g}\ddot{\ddot{\mathrm{N}}}$ konnte der Verf. auf nassem Wege nicht constant erhalten und betrachtet sie desshalb als eine Lösung von Jodsilber in dem vorigen Doppelsalz. [Da aber Kremer eine Verbindung in bestimmten Proportionen beider erhielt, so ist diess eine ungerechtfertigte Annahme. D. Red.]

Bromsilber löst sich frisch gefällt, wiewohl schwierig, in sehr concentrirtem salpetersauren Silberoxyd auf und beim Erkalten scheiden sich feine farblose Krystalle, $\mathrm{AgBr} + \dot{\mathrm{A}}\mathrm{g}\ddot{\ddot{\mathrm{N}}}$, aus, von denen die Mutterlauge sogleich abzugiessen ist. Die harten seideglänzenden Säulen schwärzen sich ziemlich rasch am Licht, schmelzen bei 175° und zersetzen sich mit Wasser und Weingeist sogleich.

Zwischen Chlorsilber und salpetersaurem Silberoxyd scheinen auch Verbindungen zu existiren, aber sie lassen sich sehr schwer isoliren.

---

14) *Die structurlose Cellulose,*

welche aus ihrer Lösung in Kupferoxyd-Ammoniak durch gesättigte Kochsalzlösung ausgefällt und sorgfältig rein gewaschen ist, wird nach J. Schlossberger (Ann. der Chem. u. Pharm. CX, 246) durch Jodtinctur sogleich violett bis weinroth und bei Zusatz von Schwefelsäure oder Chlorzink prächtig blau. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt sie sich in viel kürzerer Zeit in Zucker als die der gewöhnlichen gereinigten Baumwolle.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

a) **Kupferdraht m**

In 32 Nu

No. 16° & 15°	14°	& 1°
à Pfd. 2¼	2¾	Thlr.

No. 1 & 2	3 & 4	16
à Pfd. 4	4¼	13 Thlr.

(Die Numm
No. 16° ist : ⅛ mm dick.
No. 2 : wendet.
No. 8 :

Bei P

b) **Kupferdraht mit Bau**

5.
3 Thlr.

c) **Neusilberdraht mit S**

à

d) **Silberdraht mit Seid**

Ap

1. **Galvanometer** nach R hsten Strom empfindlich, zugle ät 12 Thlr.
2. **Galvanoplastischer A** Eisenlohr 8 Thlr.
3. **Tangentenboussole** na 12½ Thlr.
4. **Sinusboussole** nach W 11 Thlr.

Außerdem werden er-Pouillet, Faraday, Bird, Hare, Po ss, Weber, Schweigger etc., in unsere

plan.

Druck von H. Ertz & Co., Berlin, Str

ate und Geräthschaften.

tions-Apparate.

nten angegeben.)

ı Zusammenschieben stärker und schwächer zu
. . . . 8 Thlr.
er, beweglicher Inductionsrolle . . . 13 „
. . . . 25 „
- und Inductionsstrom . . . . 27 „
le und Elfenbeinknopf an der Induc-
den Kasten zu öffnen . . . . 24 „
oll langer Inductionsrolle, letztere mit
. . . . 38 „

halter 25 Sgr., 2 Stück Accupunctur-Platten 15 Sgr.,
nnen 15 Sgr., 2 Stück Leitungsschnüre, silberne und
nent 1½ Thlr., Grove'sches Element 3 Thlr.

tterien.

Zink-Elementen, befindlich in einem in Quadrat-
. . . . 24 bis 36 Thlr.

ht (electrische Sonne).

hlich mit Hülfe der unter III. G, 1. aufgeführten
, — ein sehr kräftiges, ganz constantes Licht
säle, Comtoire, Läden, Schaufenster; ferner Bau-

ı aus französischen Platten 6¾" hoch, à 1⅚ Thlr.,

hen

Anstalten.

ber, Taster und Galvanometer, in Mahagony-
. . . . 60 Thlr.
. . . . 54 „
ten . . . . 56 „
en nebst besponnenen Kupferdrähten,
. . . . 8 „





